



AUSLEGESCHRIFT

1258 842

Deutsche Kl.: 12 i - 1/32

Nummer: 1 258 842
 Aktenzeichen: U 7618 IV a/12 i
Anmeldetag: 29. November 1960
Auslegetag: 18. Januar 1968

1

Bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit Metalloxyden als Dehydrierkatalysator in Gegenwart von im Kreislauf geführtem, im Prozeß gebildetem wasserstoffreichem Gas wird die Aktivität des Katalysators durch Feuchtigkeit und schwefelhaltige Verbindungen verringert. Zur Entfernung der Feuchtigkeit und der oft in hoher Konzentration vorhandenen Schwefelverbindungen aus dem im Kreislauf geführten Produktgas wurden bereits zahlreiche Verfahren vorgeschlagen und angewendet. Die bekannten Verfahren sind jedoch starken Beschränkungen unterworfen und mit Nachteilen behaftet.

Die in Reformieranlagen gebildeten Gasgemische enthalten gewöhnlich mehr als 50% Wasserstoff als Hauptbestandteil. Unter gewissen Bedingungen kann sich dieser Gehalt auf etwa 35 Volumprozentern erniedrigen. Der Rest des in der Reformieranlage gebildeten wasserstoffreichen Gases besteht aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen. Zur Trocknung von Reformerwasserstoff wurden bisher Entwässerungsmittel wie Kieselsäuregel und aktiviertes Aluminiumoxyd verwendet. Diese Entwässerungsmethoden haben jedoch unter anderem folgende Nachteile: niedriges Wasseraufnahmevermögen bei erhöhten Temperaturen und gleichzeitige Adsorption von Kohlenwasserstoffen und dadurch wiederum Senkung des Wasseraufnahmevermögens des Entwässerungsmittels. Ferner bewirkt die Desorption der mitadsorbierten Kohlenwasserstoffe durch Wärme eine weitgehende Verkokung und damit eine Verkürzung der Lebensdauer des Trocknungsmittels.

Wenn der Reformerwasserstoff gleichzeitig Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff und Mercaptane in störenden Mengen enthält, mußten diese Verunreinigungen bisher in zwei Stufen entfernt werden, und zwar die Feuchtigkeit mit Hilfe von Trocknungsmitteln und die Schwefelverbindungen beispielsweise durch eine Äthanolaminwäsche. Das Aminsystem senkt jedoch unter normalen Bedingungen die H₂S-Konzentration nur auf etwa 5,7 bis 22,9 mg H₂S pro Kubikmeter Gas. In vielen Reinigungssystemen für Reformerwasserstoff ist dies gleich oder nahezu gleich der H₂S-Konzentration am Eintritt. Das Aminsystem ist in solchen Fällen somit unwirksam.

Es wurde nun gefunden, daß Wasser und schwefelhaltige Verbindungen an kristallinen zeolithischen Molekularsieben einer Porengröße von weniger als etwa 4 Å adsorbiert werden, während gesättigte paraffinische Kohlenwasserstoffe von der Adsorption im wesentlichen ausgeschlossen sind. Die Adsorption von Wasser, schwefelhaltigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffen ist bekannt, und darüber hinaus kennt

Verfahren zur Entfernung von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen aus in Reformieranlagen gebildeten Gasgemischen

Anmelder:

Union Carbide Corporation, New York, N. Y.
(V. St. A.)

Vertreter:

Dr. H. G. Eggert, Patentanwalt,
5000 Köln-Lindenthal, Peter-Kintgen-Str. 2

Als Erfinder benannt:

Robert Mitchell Milton, Buffalo, N. Y. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. November 1959
(856 281) --

2

man die Tatsache, daß die Adsorption bestimmter Moleküle von deren Polarität abhängt. Da Wasser und Schwefelwasserstoff polarer sind als Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe, hätte der Fachmann annehmen müssen, daß jedes zeolithische Molekularsiegel, dessen Poren groß genug zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffmoleküls, d. h. etwa 3,6 Å, sind, zur Entfernung von Wasser und Schwefelwasserstoff geeignet seien. Die Eignung von kristallinen Zeolithen einer Porengröße von weniger als etwa 4 Å ist daher überraschend. Weiterhin mußte man annehmen, daß die Paraffine Methan, Äthan und Propan, die in wesentlichen Mengen in den aus der Reformierung stammenden Gasgemischen enthalten sind, ebenfalls adsorbiert würden. Während dem Stand der Technik lediglich zu entnehmen ist, daß Molekularsiebe verwendet werden müssen, deren Poren groß genug zur Aufnahme der zu adsorbierenden Stoffe sind, wurde gemäß der Erfindung festgestellt, daß es notwendig ist, zur Reinigung von Gasgemischen, wie sie in Reformieranlagen gebildet werden, Molekularsiebe zu verwenden, deren Porenweite nicht beliebig groß sein kann, sondern auf 4 Å begrenzt ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen aus in Reformieranlagen gebildeten Gasgemischen, die aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bestehen. Das Verfahren der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit einem zeolithischen

Molekularsieb in Berührung gebracht werden, dessen Porendurchmesser kleiner als 4 Å ist, und daß danach die vom Molekularsieb aufgenommenen Verunreinigungen desorbiert werden.

Diese Verfahren gestattet die Reinigung der Gasgemische in einer einzigen Adsorptionsstufe, ohne daß paraffinische Kohlenwasserstoffe mit adsorbiert werden. Es wurde festgestellt, daß Molekularsiebe einer Porengröße von mehr als etwa 4 Å die Paraffine mit 4 Kohlenstoffatomen und höherer Paraffine stark adsorbieren und konzentrieren und daher nicht für das erfundungsgemäße Verfahren geeignet sind.

Die Besetzung der Adsorptionsbereiche der Molekularsiebe einer Porengröße über 4 Å durch die höheren Paraffine beschränkt die Fähigkeit dieser Zeolithe, die Schwefelverbindungen zu adsorbieren, und ist wahrscheinlich der Grund für die Überlegenheit der Zeolithe mit einer Porengröße unterhalb 4 Å.

Die für das erfundungsgemäße Verfahren geeigneten zeolithischen Molekularsiebe besitzen vorzugsweise einen Porendurchmesser zwischen 3,6 und 4,0 Å. Sie gehören einer Gruppe von natürlichen oder synthetischen hydratisierten Metallaluminosilicaten an, die meist Kristallstruktur besitzen. Diese verschiedenen Produkte unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, Kristallstruktur und im Röntgenbeugungsbild.

Um die Zeolithe zu aktivieren, wird praktisch das gesamte Hydratwasser entfernt. Der nach der Aktivierung in den Kristallen verbleibende Raum ist für die Adsorption von Adsorbatmolekülen verfügbar.

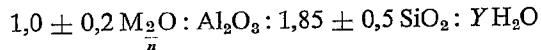
Die Zeolithe kommen als Agglomerate von feinen Kristallen vor oder werden als feine Pulver synthetisiert und für technische Adsorptionszwecke vorzugsweise tablettiert oder pelletisiert. Die bekannten Pelletisierungsmethoden sind sehr zufriedenstellend, da der Sorptionscharakter des Zeoliths sowohl hinsichtlich der Selektivität als auch des Adsorptionsvermögens praktisch unverändert bleibt.

Im Verfahren gemäß der Erfindung zur Entfernung sowohl von Wasser als auch Schwefelwasserstoff aus Reformerwasserstoff können die natürlichen Zeolithe Chabasit, Gmelinit und Mordenit verwendet werden. Diese sind aus der Literatur ausreichend bekannt. Von den synthetischen zeolithischen Molekularsieben eignen sich die Typen A, D, R, S und T. Sie werden vorzugsweise in ihrer natriumreichen Kationenform verwendet, können jedoch einen gewissen Anteil anderer ein- oder zweiwertiger Kationen enthalten, vorausgesetzt, daß durch diesen Kationenaustausch die effektive Porengröße des Zeoliths nicht derart verändert wird, daß sie nicht mehr im Bereich von 3,6 bis 4,0 Å liegt. Kaliumkationen bewirken eine Verkleinerung der effektiven Porengröße unter diesen Wert, und in dem Maß, in dem sie anwesend sind, wird das Adsorptionsvermögen des Zeoliths für Schwefelwasserstoff verringert. Divalente Kationen, beispielsweise Calcium, bewirken eine Vergrößerung der Poren, wenn sie in wesentlichen Mengen vorhanden sind. Beim bevorzugten Zeolith A findet diese Vergrößerung erst statt, wenn mehr als 25% der von Kationen besetzten Stellen durch divalente Calciumkationen eingenommen sind. Die gleiche Erscheinung ist bei Strontium- und Magnesiumkationen festgestellt worden.

Wenn es nicht erforderlich ist, Schwefelwasserstoff aus dem Reformerwasserstoff zu entfernen, z. B. in Fällen, in denen der Einsatz der Reformieranlage besonders gereinigt wird oder aus anderen Gründen keine

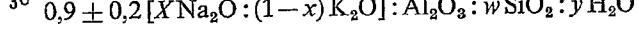
Schwefelverbindungen enthält, kann die Reinigung mit natürlichen oder synthetischen zeolithischen Molekularsieben vorgenommen werden, deren effektive Porengröße noch unter 3,6 Å liegt. Von den natürlichen Zeolithen eignen sich Chabasit, Gmelinit, Mordenit, Analcit, Harmatom und Phillipsit. Von den synthetischen zeolithischen Molekularsieben eignen sich Zeolith A in den Formen, bei denen die durch Kationen besetzten Stellen durch einwertige Kationen oder, wie bereits erwähnt, bis zu 25% durch zweiwertige Kationen eingenommen sind, Zeolith D, R, S, T, F, M, J und H.

Zeolith A ist ein kristallines zeolithisches Molekularsieb, das durch folgende Formel dargestellt werden kann:



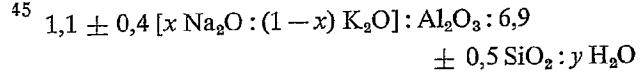
Hierin ist M ein Metall, n die Wertigkeit von M, und Y kann jeden Wert bis zu etwa 6 haben. In der reinen synthetisierten Form enthält Zeolith A hauptsächlich Natriumionen und wird Natrium-Zeolith A genannt. Ausführlicher ist Zeolith A in der deutschen Patentschrift 1 038 017 beschrieben.

Zeolith D ist ein kristallines zeolithisches Molekularsieb, das aus einer wässrigen Aluminosilicatlösung, die ein Gemisch von Natrium- und Kaliumkationen enthält, synthetisiert wird. In der synthetisierten Form hat Zeolith D die chemische Formel



Hierin hat x einen Wert von 0 bis 1, w einen Wert von etwa 4,5 bis 4,9 und y in der vollständig hydratisierten Form einen Wert von etwa 7. Die weitere Identifizierung von Zeolith D durch die Röntgenstrahleninterferenzmethode ist in der deutschen Patentschrift 1 099 511 beschrieben, ebenso die Herstellungsbedingungen für Zeolith D und seine ionenausgetauschten Abkömmlinge und ihre Eigenschaften als Molekularsieb.

Zeolith T ist ein synthetisches kristallines zeolithisches Molekularsieb, dessen Zusammensetzung in Molverhältnissen der Oxyde wie folgt ausgedrückt werden kann:



Hierin hat x einen beliebigen Wert von etwa 0,1 bis 0,8 und y einen beliebigen Wert von etwa Null bis etwa 8. Die weitere Charakterisierung von Zeolith T durch die Röntgenstrahleninterferenzmethode ist in der deutschen Patentschrift 1 098 930 beschrieben. Die ferner genannten Zeolithe sind Gegenstand der folgenden deutschen Patentschriften:

Zeolith R: deutsche Patentschrift 1 098 927,
Zeolith S: deutsche Patentschrift 1 100 010,
Zeolith F: deutsche Patentschrift 1 102 118,
Zeolith J: deutsche Patentschrift 1 100 008,
Zeolith H: deutsche Patentschrift 1 099 512,
Zeolith M: deutsche Patentschrift 1 098 928.

Natrium-Zeolith A erwies sich als besonders geeignet für das Verfahren gemäß der Erfindung, das nachstehend unter Bezugnahme auf dieses Molekularsieb ausführlich beschrieben wird. Natürlich sind auch die anderen bereits benannten Zeolithe anwendbar.

Natrium-Zeolith A hat eine Porengröße von etwa 4 Å und wird bevorzugt, weil es im wesentlichen alle n-Paraffine oberhalb von Propan ausschließt und einen größeren inneren Adsorptionsbereich hat als alle anderen bekannten zeolithischen Molekularsiebe von vergleichbarer Porengröße.

Der für die Adsorption angewendete Druck sollte über 14,5 Atm liegen, da bei niedrigeren Drücken die tatsächliche Beladung des Adsorbens mit Wasser und Schwefelverbindungen zu gering ist. Diese Beladung ist im Verfahren gemäß der Erfindung um so größer, je höher der angewendete Gesamtdruck ist. Das wasserstoffreiche Gas in Reformieranlagen steht gewöhnlich unter einem Druck im Bereich von 14,5 bis 59 Atm, am häufigsten von 21 bis 42 Atm.

Die Adsorptionstemperatur sollte so niedrig wie möglich liegen, um einen möglichst niedrigen Taupunkt des Austrittsgases und die höchste Reinheit in bezug auf Schwefelverbindungen zu erzielen. Da das wasserstoffreiche Reformergas normalerweise im Bereich von 5 bis 65°C anfällt, kann dieser Bereich angewendet werden. Bevorzugt wird der Bereich von 5 bis 40°C, um die Konzentration an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, die eine Deaktivierung des Adsorbens bei Erhitzung bewirken, möglichst niedrig zu halten und ferner Schwierigkeiten durch Vereisung von Wasser auszuschalten.

Der Feuchtigkeitsgehalt des in das Verfahren eingesetzten wasserstoffreichen Gases der Reformieranlage kann beim Sättigungspunkt und in gewissen Fällen auch viel niedriger liegen, beispielsweise dann, wenn die dem Reaktor der Reformieranlage zugeführten Kohlenwasserstoffe besonders getrocknet werden. Bedingt dadurch, daß sämtliches Wasser und alle Schwefelverbindungen, die in den Reformierprozeß eingeführt werden, sich im Kreislaufwasserstoff der Reformieranlage anzureichern pflegen, ist es wirksamer, sie dort zu entfernen als an irgendeiner anderen Stelle im System. Auf Grund des hohen Adsorptionsvermögens der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe für Wasser auch bei sehr niedriger relativer Feuchtigkeit eignen sie sich besonders gut für die Entfernung von Wasser und Schwefelverbindungen auch in solchen Anlagen, in denen die in die Reformieranlage eingesetzten Kohlenwasserstoffe vorgetrocknet werden.

Es wird bevorzugt, das erfundungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen und für diesen Zweck wenigstens zwei Adsorptionsschichten aus kristallinem zeolithischem Molekularsieb zu verwenden.

Das mit Verunreinigungen beladene wasserstoffreiche Gas der Reformieranlage wird mit einer ersten Schicht als Adsorptionsstufe bei einem Druck von wenigstens 14,5 Atm und einer Temperatur unter 65°C in Berührung gebracht. Als Desorptionsstufe wird eine zweite Schicht auf eine Temperatur zwischen 175 und 315°C erhitzt, nachdem sie vorher mit Feuchtigkeit und gegebenenfalls schwefelhaltigen Verbindungen aus dem wasserstoffreichen Reformergas beladen worden war. Die desorbierten Verunreinigungen werden dann aus dem erhitzten zweiten Bett abgetrieben, indem ein erhitztes Spülgas mit niedrigem Druck durchgeleitet wird. Nach dem Spülen wird die zweite Schicht wieder gekühlt und unter Druck gesetzt, indem wenigstens ein Teil des von Verunreinigungen befreiten wasserstoffreichen Reformgases durchgeleitet wird. Der Gasstrom wird periodisch von der ersten zur zweiten Molekularsiebschicht umgeschaltet,

d. h., die erste Schicht ist auf Desorption geschaltet, während die zweite auf Adsorption geschaltet ist.

Wenn das Adsorbens nicht auf 176°C erhitzt wird, ist die Desorption nicht ausreichend, um den gewünschten niedrigen Taupunkt in der folgenden Adsorptionsstufe sicherzustellen. Temperaturen über 316°C pflegen die Bildung von kohlenstoffhaltigen Rückständen im Adsorptionsmittel und dadurch eine Senkung des Adsorptionsvermögens zu bewirken mit der Wahrscheinlichkeit, daß Schäden durch Hydrolyse eintreten, wenn ein Spülgas mit hohem Wassergehalt verwendet wird. Temperaturen zwischen 232 und 288°C werden bevorzugt, um das erforderliche Spülgasvolumen sowie die Verkokung und den Abbau durch Hydrolyse möglichst gering zu halten.

Die Aufheizung wird vorzugsweise vorgenommen, indem ein Teil des Verunreinigungen enthaltenden wasserstofffreien Einsatzgases der Reformieranlage auf 288 bis 316°C erhitzt und dann durch die Adsorbensschicht geleitet wird. Die Strömungsrichtung ist vorzugsweise entgegengesetzt zu der während der Adsorption angewandten, so daß das Ende der Schicht, das während der Adsorption das Austrittsende ist, stärker erhitzt und vollständiger desorbiert wird. Ferner erfolgt die Aufheizung vorzugsweise bei ungefähr dem gleichen Druck wie die Adsorption, da hierdurch die lineare Geschwindigkeit bei gegebenen Mengenstrom niedriger ist, als wenn ein niedrigerer Druck angewendet würde. Das aus der Adsorbensschicht austretende Aufheizgas kann zweckmäßig entspannt und als Brennstoff für die Heizvorrichtung verwendet werden.

Die Desorption wird vorzugsweise so durchgeführt, daß der Druck auf weniger als 5 Atm entspannt wird, nachdem die Adsorbensschicht die gewünschte Aufheiztemperatur erreicht hat, worauf mit dem gleichen erhitzten Gas bis zur vollständigen Reaktivierung gespült wird. Auf diese Weise wird bei Verwendung von wenigstens 8 Mol Spülgas pro 100 g Adsorbens eine ausreichende Reaktivierung erzielt, um anschließend ein gereinigtes Gas mit einem Taupunkt von -62°C zu erhalten. Nach der Reaktivierung wird die desorbierte Schicht gekühlt und wieder unter Druck gesetzt. Hierzu wird ein Teil des aus der Adsorptionsstufe kommenden gereinigten wasserstoffreichen Reformergases in die andere Zeolithschicht geführt.

In der praktischen Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung ergab sich, daß die lineare Geschwindigkeit des aus der Reformierung stammenden Gases im Molekularsiebbett jeden Wert bis zu 46 cm/Sek. haben kann. Die Geschwindigkeit der Adsorptionsfront wird durch diese Geschwindigkeit nicht stark beeinflußt, jedoch sind höhere Geschwindigkeiten zu vermeiden, da sie einen unerwünscht hohen Druckabfall innerhalb des Molekularsiebes verursachen.

Wie bereits erwähnt, sind die üblichen Entwässerungsmittel, wie Aluminiumoxyd und Kieselsäuregel, sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Gastemperaturen und erfahren bei Temperaturen oberhalb von 40°C eine wesentliche Verringerung der Trocknungsleistung. Die gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe haben dagegen ein äußerst hohes Adsorptionsvermögen für Wasser bis zu 65°C. Diese Eigenschaft ergibt sich deutlich aus Fig. 1, in der die adsorbierte Wassermenge in Gewichtsprozent, bezogen auf trockenes Adsorbens, in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur bei einem Dampf-

druck von 10 mm Hg für Natrium-Zeolith A, Kiesel-säuregel und aktiviertes Aluminiumoxyd graphisch aufgetragen ist.

Ein weiterer Beweis für die Eignung der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe für die Trocknung von Reformerwasserstoff bei hoher Temperatur wurde in einem wirkungsvollen System erbracht, in dem das Adsorptionsvermögen von Natrium-Zeolith A bis zum Durchbruch nur um 33% fiel, wenn die Temperatur des Gases von 24 auf 100°C erhöht wurde. Kiesel-säuregel und Aluminiumoxyd sind bei 100°C als Trocknungsmittel unwirksam.

Das Aufnahmevermögen von aktiviertem Aluminiumoxyd und Kiesel-säuregel für Wasser wird durch den Partialdruck bzw. die relative Feuchtigkeit stark beeinflußt. Im Gegensatz dazu haben die gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe bei 4,0 mm Hg und bei 25 mm Hg Wasserdruck im wesentlichen die gleiche Aufnahmefähigkeit. Diese Eigenschaft wird durch Fig. 2 veranschaulicht, wo die bei 25°C adsorbierte Wassermenge in Gewichtsprozent, bezogen auf trockenes Adsorbens, in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck für Natrium-Zeolith A, Kiesel-säuregel und aktiviertes Aluminiumoxyd graphisch dargestellt ist. Zusätzlicher Beweis für die geringere Empfindlichkeit der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe gegenüber Schwankungen der relativen Feuchtigkeit wurde in einem wirkungsvollen System erbracht, in dem die Durchbruchsbeladung von Natrium-Zeolith A bei 7 und 80% relativer Feuchtigkeit etwa die gleiche war.

Wenn schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff und Mercaptane, ebenfalls in dem zu reinigenden Reformerwasserstoff vorhanden sind, kann die Entfernung beider Verunreinigungen, d. h. von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen, gemäß der Erfindung in einer einzigen Stufe erfolgen, während bei den bekannten Verfahren mehrstufig gearbeitet werden mußte. Kristalline zeolithische Molekularsiebe einer Porengröße zwischen 3,6 und 4,0 Å sind also in der Lage, diese Verunreinigungen gleichzeitig zu adsorbieren und dabei die meisten paraffinischen Kohlenwasserstoffe auszuschließen, die andernfalls an den

Adsorptionsstellen konkurrieren und bei Erhitzung eine Deaktivierung des Molekularsiebes bewirken würden.

Wenn ein Einsatzgas, das zwei adsorbierbare Komponenten enthält, einer Schicht der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe zugeführt wird, findet die Adsorption gewöhnlich in Form einer Reihe von gleichmäßig fortschreitenden Fronten oder Wellen statt. Diese Fronten bilden sich am Eintrittsende des Molekularsiebbetts und rücken mit verschiedenen konstanten Geschwindigkeiten durch das Bett vor. Die stärker festgehaltenen Stoffe konzentrieren sich am Eintrittsende des Betts. Im Fall der Reinigung des Wasserstoffs der Reformieranlage sind zwei hauptsächliche adsorbierbare Bestandteile vorhanden, nämlich H_2O und H_2S . Sie werden am Molekularsieb in dieser Reihenfolge bevorzugt adsorbiert, wobei das Wasser im wesentlichen den gesamten Schwefelwasserstoff aus einem Teil des Betts verdrängt, in dem er adsorbiert ist.

Wie bereits erwähnt, bringen kristalline zeolithische Molekularsiebe mit Porengrößen von weniger als etwa 4 Å im Vergleich zu Molekularsieben mit größeren Poren unerwartete Vorteile für das Gasreinigungsverfahren gemäß der Erfindung mit sich. Diese Tatsache wurde deutlich in einer Reihe von Versuchen veranschaulicht, in denen ein Rohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 3,8 cm Durchmesser und 183 cm Länge als Adsorptionsturm verwendet wurde. Das zu reinigende wasserstoffreiche Gas aus der Reformieranlage enthielt 86 Molprozent Wasserstoff, Rest paraffinische C_1-C_8 -Kohlenwasserstoffe. Vier Versuche wurden durchgeführt: zwei unter Verwendung von Natrium-Zeolith A (4 Å) in Pellets von 1,6 mm und je ein Versuch unter Verwendung von Calcium-Zeolith (5 Å) und Natrium-Zeolith X (13 X) in Pellets von 1,6 mm. In diesen Bezeichnungen der Zeolithe bedeutet die Zahl die ungefähre Porengröße und der Buchstabe den Typ des synthetischen kristallinen zeolithischen Molekularsiebes (Zeolith X ist Gegenstand von der deutschen Patentschrift 1 038 016).

Die Ergebnisse der vier Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Molekularsieb			
	5A	13X	4A	4A
Versuch Nr.	1	2	3	4
Lineare Gasgeschwindigkeit, cm/Sek.	26	26	26	13
Druck des Systems, Atm	40	40	40	40
Gastemperatur, °C	31	31	31	31
H_2S -Konzentration des eintretenden Gases, mg/m ³ *)	20,6	20,6	14,9	19,1
Maximale H_2S -Konzentration im austretenden Gas, mg/m ³	0,46	0,46	0,46	0,46
Nutzkapazität für H_2S , Gewichtsprozent	0,15	0,21	1,3	1,4

*) Aus der Analyse ergab sich, daß die gesamten Schwefelverbindungen im eintretenden Gas zu etwa 30% aus Mercaptanen bestanden. Da jedoch bestimmte Mercaptane nicht bestimmt werden konnten, wurden in der Analyse alle Schwefelverbindungen als H_2S gerechnet.

In allen vorstehend genannten Versuchen betrug der Wassergehalt des eintretenden Gases 10 mg H_2O/m^3 . Es war jedoch nicht möglich, unter Anwendung der gravimetrischen Methode einen Gewichts-

anstieg am austretenden Gas bis zum H_2S -Durchbruchspunkt zu erhalten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Nutzkapazität von Zeolith 4 A acht- bis zehnmal größer ist als die der Typen 5 A und 13 X.

Wie bereits erwähnt, ist dies darauf zurückzuführen, daß Zeolith 4 A Stoffe ausschließt, deren Moleküle größer sind als etwa 4 Å. Beim Reinigungsverfahren gemäß der Erfindung muß der adsorbierte Schwefelwasserstoff während des Vorrückens der H₂S-Adsorptionszone durch das Bett alle Kohlenwasserstoffe verdrängen, die daran adsorbiert sind. Bei Verwendung von Zeolith 4 A werden nur Methan, Äthan und sehr wenig Propan adsorbiert. Wenn Zeolithe mit größeren Poren verwendet werden, z. B. Typ 5 A, werden Methan, Äthan, Propan, Butan, Bentan und höhere Paraffine adsorbiert. Dies wird durch Tabelle 2 veranschaulicht, in der die Gleichgewichtskapazitäten der Zeolithe 4 A und 5 A für einige paraffinische Kohlenwasserstoffe angegeben sind. Diese Kapazitäten gelten für 25°C und einen Partialdruck des Adsorbats von 500 mm Hg. Die Fähigkeit von Zeolith 4 A, bestimmte Stoffe von der Adsorption auszuschließen, ergibt sich deutlich aus der Tabelle.

Tabelle 2

Kohlenwasserstoff	Gleichgewichtskapazität in Gewichtsprozent bei 25°C und 500 mm Hg	
	Zeolith 5A	Zeolith 4A
Äthan	6,5	5,7
Propan	10,0	0,1
Pentan	12,0	0,0
Heptan	13,0	0,0

Als weitere Bestätigung dafür, daß die höheren Paraffinkohlenwasserstoffe von der Adsorption ausgeschlossen sind, wurden die in den Versuchen 1 und 3 (Tabelle 1) verwendeten Molekularsiebe desorbiert. Das Desorbat wurde für die chromatographische Analyse in einer Kältefalle aufgefangen. Die Ergebnisse der chromatographischen Analyse der Desorbate sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Komponente	Molprozent	
	Zeolith 5A	Zeolith 4A
Methan	13,14	30,1
Äthan	1,12	52,2
Propan	13,90	15,0
Butan	18,56	1,21
Pentan	48,00	0,26
2,2-Dimethylbutan	0,07	—
2-Methylpentan	0,16	0,20
n-Hexan	5,30	0,18

Es ist festzustellen, daß Methan und Äthan 82% des Desorbats von Zeolith 4 A und nur 13% des Desorbats von Zeolith 5 A ausmachen. Butan, Bentan und Hexan dagegen machen 72% des Desorbats von Zeolith 5 A und weniger als 2,0% des Desorbats von Zeolith 4 A aus. Dies ist natürlich darauf zurückzuführen, daß Butan, Pentan und Hexan durch Zeolith 4 A ausgeschlossen werden.

Die Werte in den vorstehenden Tabellen 1 bis 3 und in der folgenden Tabelle 4 wurden mit einem Korndurchmesser des Molekularsiebes von 1,6 mm ermittelt. Die Korngröße übt keinen maßgebenden Einfluß auf den Prozeß aus. Mit gleichem Erfolg wurde

mit Korngrößen von 3,2 mm Durchmesser gearbeitet, und noch größere Korndurchmesser dürften ebenfalls geeignet sein.

Es wurde gefunden, daß die gemäß der Erfindung behandelten Gase einen Taupunkt von wenigstens -62°C aufweisen. Dieser Wert ist für die Rückführung des Wasserstoffs in eine katalytische Reformieranlage als äußerst zufriedenstellend anzusehen. In Tabelle 4 sind die mit Zeolith 4 A erhaltenen Durchbruchsbeladungen und Taupunkte der behandelten Gase angegeben, wenn Gase mit niedriger und hoher relativer Feuchtigkeit bei 25 und 100°C behandelt werden. Der Zeolith wurde vor dem Gebrauch durch Erhitzen auf 440°C und Spülen mit trockener Luft aktiviert. Die Adsorption wird beim Durchbruch bzw. vor dem Durchbruch der Wasseraerosolfront beendet. Dieser Durchbruch findet nicht statt, solange der Taupunkt noch unter -62°C liegt.

Tabelle 4

Temperatur, °C	26	25	100
	80	7	2,3
Relative Feuchtigkeit, %	20,4	58	19,8
	-71	-73	-71
Lineare Geschwindigkeit, cm/Sek.	16,4	18,5	10,5
	Durchbruchsbeladung, g H ₂ O/g Adsorbens		

Ob der gewünschte niedrige Taupunkt des behandelten Gases während der Adsorption erreicht wird, hängt davon ab, ob die Desorption vollständig ist.

Die beschriebenen Bedingungen für die Adsorption und Desorption eignen sich in gleicher Weise sowohl zum Entschwefeln und Trocknen des wasserstoffreichen Reformergases als auch zum Trocknen dieses Gases. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bei gewünschter H₂S-Entfernung die Adsorptionsstufe beim H₂S-Durchbruch, der bei einer H₂S-Menge von 0,46 mg/m³ angenommen werden kann, beendet wird. Der Grund hierfür liegt darin, daß H₂S weniger stark als H₂O bei den in wasserstoffreichem Reformergas auftretenden Konzentrationen adsorbiert wird und als Folge die H₂S-Adsorptionszone der H₂O-Adsorptionszone vorausgeht.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird nachstehend an Hand der Zeichnungen beschrieben. Hierbei ist

Fig. 1 eine graphische Darstellung, die das Wasser-aufnahmevermögen von Natrium-Zeolith A und üblicher Entwässerungsmittel bei erhöhten Adsorptions-temperaturen vergleicht;

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung, die das Adsorptionsvermögen von Natrium-Zeolith A und üblicher Entwässerungsmittel für Wasser bei niedrigen Dampfdrücken vergleicht;

Fig. 3 ist ein Fließbild einer kontinuierlich arbeitenden Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

In Fig. 3 ist ein bevorzugtes System zur kontinuierlichen Reinigung von Kreislaufwasserstoff von Reformieranlagen gemäß der Erfindung dargestellt. Das verunreinigte Gas wird durch Leitung 10 und Dreiwege-Umschaltventil 11 eingeführt und strömt durch Leitung 12 in die erste Molekularsiebschicht 13, die beispielsweise auf Adsorption geschaltet ist. Die

Verunreinigungen werden aus dem Gas in der Schicht 13 abgelagert, und ein von Verunreinigungen befreites wasserstoffreiches Reformergas tritt durch Leitung 14 aus. Wenigstens ein Teil des gereinigten Gases wird dann durch das Dreiwegeventil 15 und die Entnahmeleitung 16 zum anschließenden gewünschten Gebrauch geleitet, beispielsweise als Kreislaufgas zur Reformieranlage oder für die Ammoniaksynthese.

Während der Zeit, in der die Molekularsiebschicht 13 auf Adsorption geschaltet ist, wird eine zweite Schicht 17 desorbiert, so daß ein ununterbrochener Strom von gereinigtem wasserstoffreichem Reformergas verfügbar ist. Während der ersten Phase der Desorption wird erhitztes, mit Verunreinigungen beladenes wasserstoffreiches Reformergas durch Leitung 18 und Dreiwege-Umschaltventil 19 eingeführt. Es wird von dort durch Leitung 20 zur zweiten Molekularsiebschicht 17 geleitet. Dieses heiße Gas erhitzt die zweite Schicht 17 und treibt gleichzeitig die während der vorherigen Adsorption darin abgelagerten Verunreinigungen aus. Wie bereits erwähnt, ist die Strömungsrichtung des Spülgases vorzugsweise entgegengesetzt zur Richtung des eintretenden Gases während der Adsorption, so daß das Austrittsende der Schicht stärker erhitzt und vollständiger desorbiert wird, denn die wirksame Reinigung des Produktgases ist weitgehend abhängig vom Grad der Desorption dieses Endes der Schicht. Das Spülgas verläßt die zweite Schicht 17 durch Leitung 21, strömt durch das Dreiwege-Einlaßventil 22 zur Austrittsleitung 23 und wird der gewünschten Verwertung zugeführt. Beispielsweise kann es in das Brennstoffnetz der Anlage eingespeist werden, um seinen Heizwert auszunutzen.

Während der Aufheizphase der Desorptionsstufe strömt das heiße Gas vorzugsweise durch die mit Verunreinigungen beladene Adsorbenschicht mit ungefähr dem gleichen Druck, wie er während der Adsorption angewendet wurde. Während der Spülphase der Desorptionsstufe wird das Spülgas vorzugsweise durch das Ventil 24 auf einen wesentlich niedrigeren Druck gedrosselt. Dies hat die Entfernung einer verhältnismäßig größeren Desorbatmenge pro Volumeneinheit Spülgas zur Folge.

Nach den Heiz- und Spülphasen der Desorptionsstufe, die beispielsweise in vorbestimmten Zeitäbständen erfolgen können, werden die Dreiwegeventile 19 und 22 ganz geschlossen. Hierdurch wird der Strom des erhitzten, mit Verunreinigungen beladenen wasserstoffreichen Reformergases unterbrochen. Gleichzeitig werden die Kanäle des Dreiwegeventils 15 wieder benutzt, und das Steuerventil 25 in Leitung 26 wird geöffnet, so daß das gereinigte wasserstoffreiche Reformergas von Austrittsleitung 14 durch Leitung 26 und Ventil 25 zum Eintrittsende der zweiten Adsorbenschicht 17 strömen kann. Dieses verhältnismäßig kühle Gas strömt durch Leitung 27 und durch die Schicht 17 vorzugsweise in der gleichen Richtung wie das zu reinigende Gas während der Adsorption. Hierdurch soll eine Verschiebung der Schicht, während sie wieder unter Druck gesetzt wird, vermieden bzw. möglichst gering gehalten werden. Das erwärmte, von Verunreinigungen freie wasserstoffreiche Reformergas verläßt die zweite Schicht 17 durch Leitung 28, nachdem diese Schicht wieder abgekühlt ist, und wird durch das Dreiwegeventil 15 zur Austrittsleitung 16 geführt.

Wenn die erste Adsorbenschicht 13 mit Verunreinigungen beladen und die regenerierte zweite Adsorbenschicht 17 vollständig abgekühlt ist, werden die Gas-

ströme so umgeschaltet, daß in der ersten Schicht 13 Desorption und in der zweiten Schicht 17 Adsorption stattfindet. Dies wird erreicht, indem die Durchgänge der Dreiwegeventile 11 und 15 so umgeschaltet werden, daß das zu reinigende Gas von Leitung 10 durch Leitung 27, durch die zweite Schicht 17 und als verunreinigungsfreies wasserstoffreiches Reformergas durch Austrittsleitung 28, Dreiwegeventil 15 und zur Entnahmeleitung 16 strömt. Gleichzeitig werden die Dreiwegeventile 19 und 22 so geschaltet, daß das heiße verunreinigte wasserstoffreiche Reformergas von Leitung 18 durch Dreiwegeventil 19 und Leitung 29 zur ersten Schicht 13 und von dort durch Leitung 30 zum Dreiwegeventil 22 strömt und durch Leitung 23 entnommen wird.

Während der Kühlphase der Desorptionsstufe wird von Verunreinigungen freies Gas, das aus der zweiten Molekularsiebschicht 17 austritt, aus Leitung 28 durch Leitung 31 und Steuerventil 32 zur Leitung 12 abgezweigt und strömt durch die erste Schicht 13, um sie zu kühlen und wieder unter Druck zu setzen. Nach der Kühlung kann die Schicht abgeschaltet werden, bis die Adsorption in der anderen Schicht beendet ist, so daß die Adsorption unter voller Ausnutzung des Adsorptionsvermögens des Molekularsiebes durchgeführt wird.

Es sind natürlich Änderungen der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens gemäß der Erfindung möglich. Anstatt beispielsweise die Molekularsiebschicht durch direktes Durchleiten von heißem Gas aufzuheizen, kann zu diesem Zweck ein heißes Medium durch Schlangen, die in den Adsorbenschichten angeordnet sind, geleitet werden. Diese Anordnung hätte den Vorteil, daß Verunreinigung des zum Aufwärmen verwendeten Gases vermieden würde, und den Nachteil erhöhter Anlagekosten auf Grund der Schlangen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen aus in Reformieranlagen gebildeten Gasgemischen, die als Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit einem zeolithischen Molekularsieb in Berührung gebracht werden, dessen Porendurchmesser kleiner als 4 Å ist, und daß danach die vom Molekularsieb aufgenommenen Verunreinigungen desorbiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße des verwendeten Molekularsiebs zwischen 3,6 und 4,0 Å liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei Adsorbschichten aus kristallinem zeolithischem Molekularsieb verwendet werden, die abwechselnd zur Adsorption und Desorption dienen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene zeolithische Molekularsieb zur Desorption auf 175 bis 315°C, vorzugsweise 232 bis 288°C, erwärmt und ein erhitztes Spülgas durch die Molekularsiebschicht geleitet wird, worauf die durchgespülte Molekularsiebschicht abgekühlt wird, insbesondere durch einen von Verunreinigungen befreiten Gasstrom aus der Reformieranlage.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu desorbierende

Zeolithschicht durch einen bei wenigstens 14,5 Atm hindurchgeleiteten feuchten Gasstrom aus der Reformieranlage aufgeheizt und der feuchte Gasstrom danach auf einen Druck von weniger als 5 Atm entspannt und durch die erhitzte Molekularsiebschicht als heißes Spülgas geleitet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 8 Mol des erhitzten feuchten Gasstromes aus der Reformieranlage pro 100 g zeolithisches Molekularsieb ¹⁰ während der Spülphase durch die zu desorbierende Molekularsiebschicht geleitet wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Desorption in einer Gasstromrichtung vorgenommen wird, die entgegengesetzt der Richtung des zu adsorbierenden Gasstromes verläuft.

In Betracht gezogene Druckschriften:
 Chemiker Zeitung, 79 (1955), S. 303;
 Brennstoffchemie, 1954, S. 325 bis 334;
 Petroleum Refiner, 36 (1957), Nr. 7, S. 137;
 Transactions of the Faraday Soc., 1944, S. 195 bis 206.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

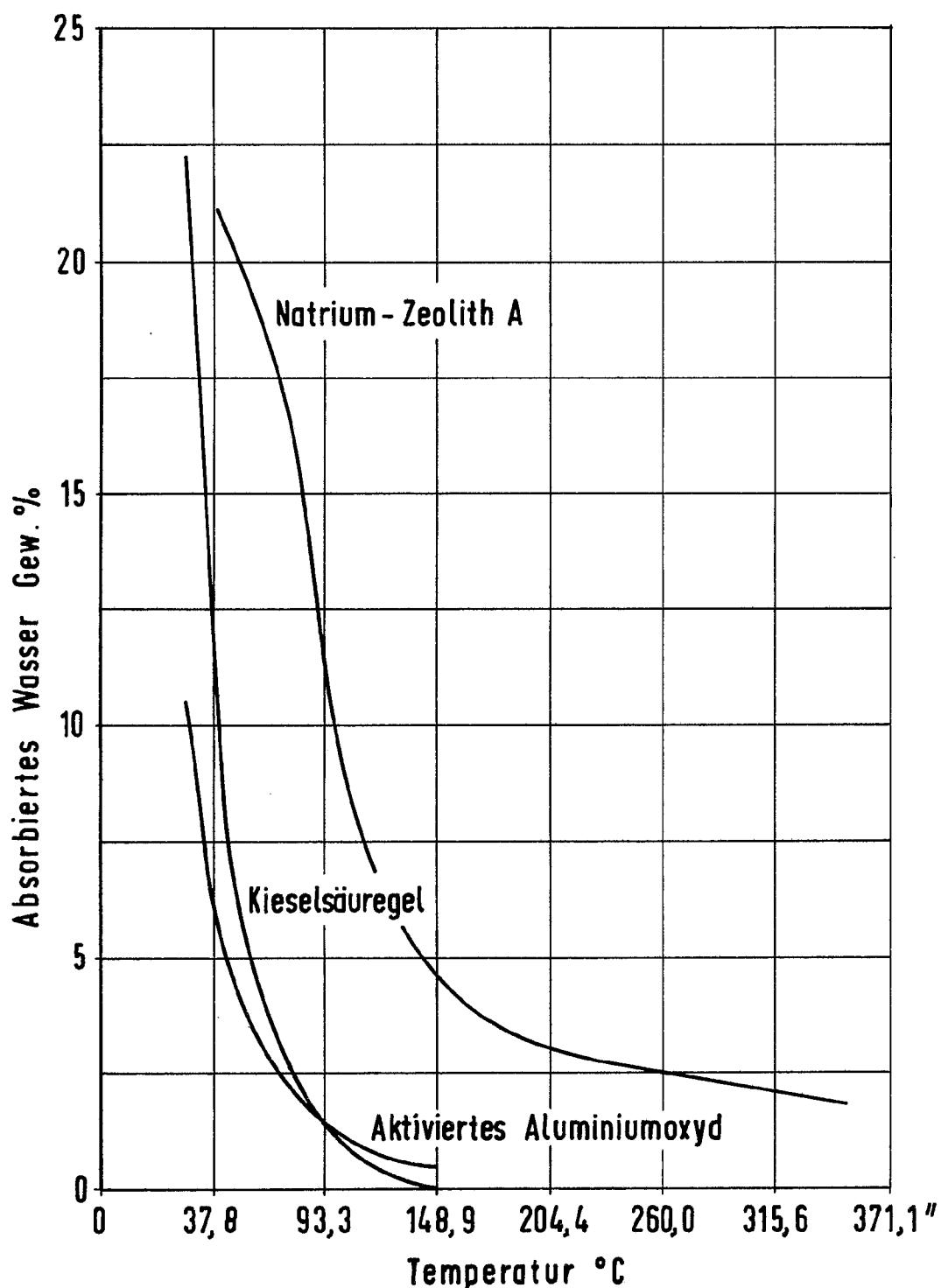


FIG. 1

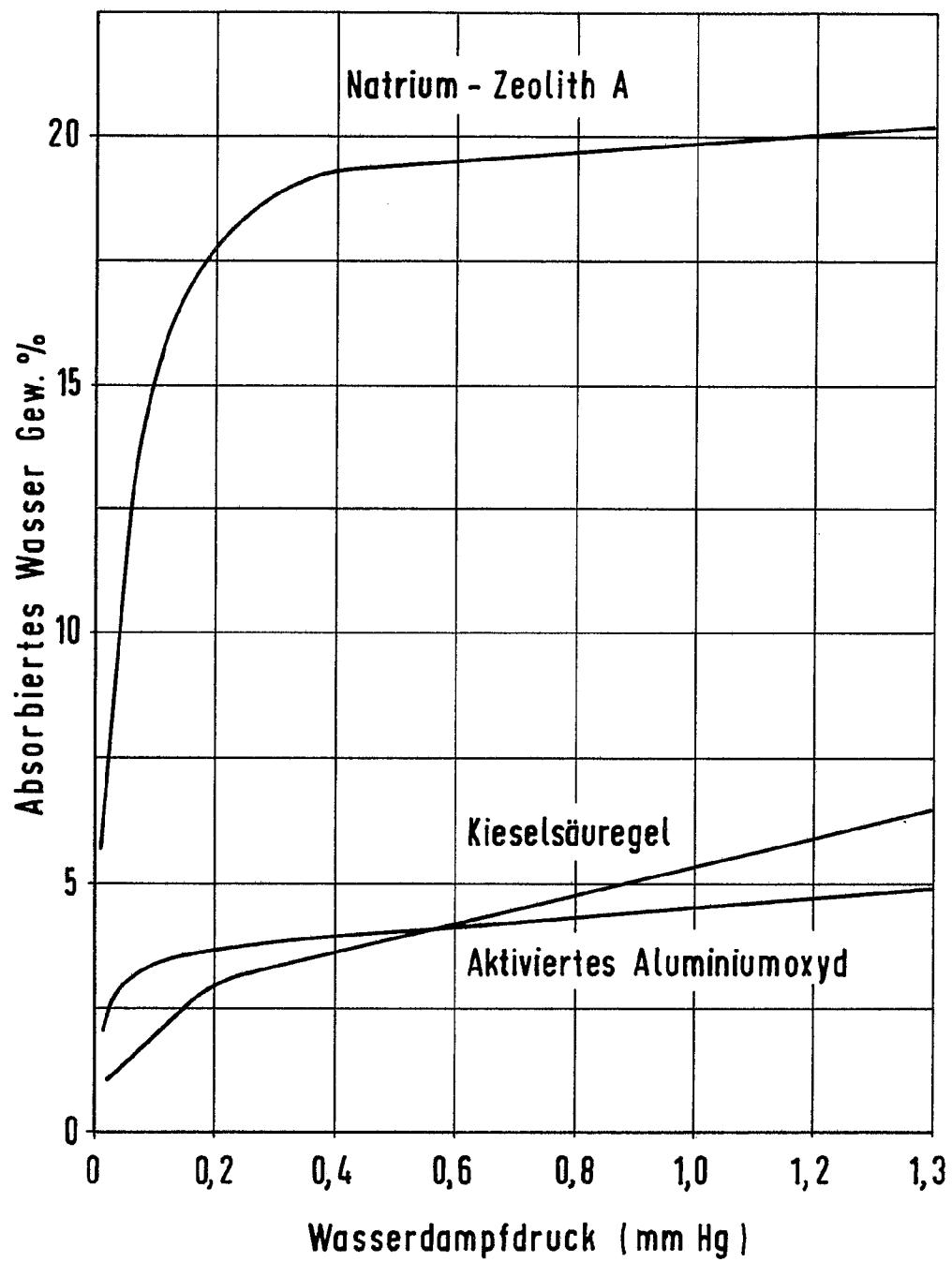


FIG. 2

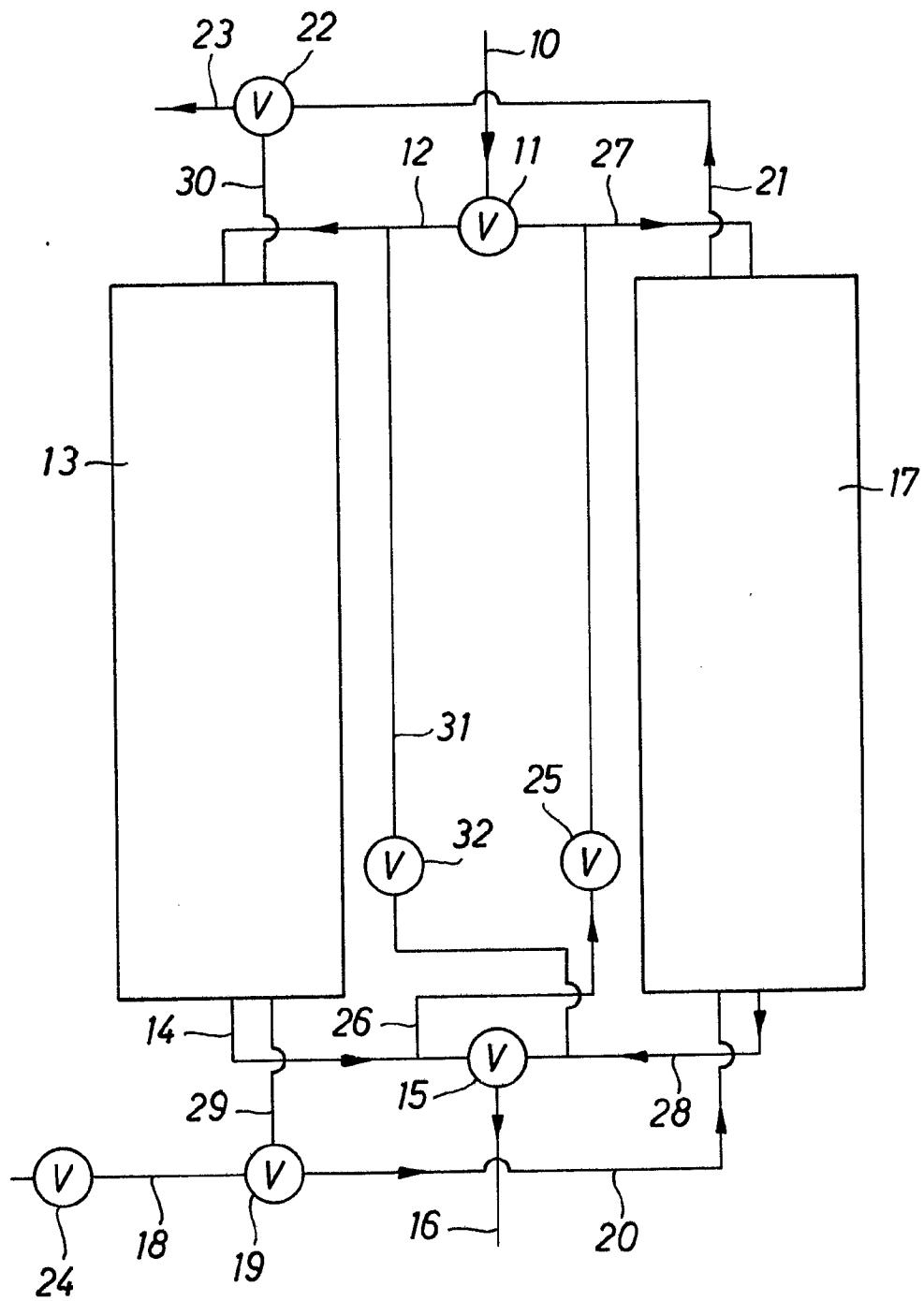


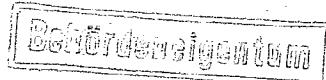
FIG. 3

⑤1 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2 Deutsche Kl.: 21 k9, 27/12



⑩

Offenlegungsschrift 1907 737

⑪

Aktenzeichen: P 19 07 737.3

⑫

Anmeldetag: 15. Februar 1969

⑬

Offenlegungstag: 20. August 1970

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Regelung eines Brennstoffzellenaggregates

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: Schnepf, Dipl.-Ing. Günter, 7000 Stuttgart;
Fussnegger, Kurt, 5130 Geilenkirchen;
Rhein, Helmut; Jahnke, Dipl.-Chem. Dr. Horst; 7016 Gerlingen;
Gschwendther, Dipl.-Ing. Horst, 7300 Esslingen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

R. 9387 Pf/Hf
11.2.1969

Anlage zur
Patentanmeldung

ROBERT BOSCH GMBH, 7 Stuttgart W, Breitscheidstr. 4

Verfahren zur Regelung eines Brennstoffzellenaggregates

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung der Betriebsbedingungen eines Aggregates aus einer oder mehreren Batterien von elektrochemischen Brennstoffzellen, die mit im Elektrolyt gelöstem Brennstoff und einem gasförmigen Oxydationsmittel betrieben werden.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

Es ist zwar bekannt, in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle in Verbindung mit einem Wasserstoffgenerator die Temperatur durch Kühlung des Elektrolyten mit dem der Batterie zugeführten Wasserstoff zu regeln und in bestimmten Zeitabständen eine Spülung der Zellen mit Wasserstoff vorzunehmen, um Verunreinigungen zu entfernen.

Es ist ferner bekannt, in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle Ausgangsleistung und Ausgangsspannung zu regeln.

Diese Verfahren haben den Nachteil, daß dabei von allen Kenngrößen, die für den Dauerbetrieb einer Brennstoffzellenbatterie unter optimalen Bedingungen zu beachten sind, jeweils nur ein Teil gemessen und zur Regelung herangezogen wird, so daß keine Gewähr für eine stets hohe Leistungsdichte für den Dauerbetrieb einer derartigen Batterie gegeben ist.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das ein Brennstoffzellenaggregat unter stets optimalen Bedingungen zu betreiben und ihm immer ein Maximum an Leistung zu entnehmen gestattet. Zur Erreichung dieser Aufgabe ist es notwendig, den besten Betriebszustand der Batterie bzw. seiner einzelnen Teile - das betrifft insbesondere die Aktivität der Elektroden - zu erhalten und dadurch die Lebensdauer der Batterie zu erhöhen.

Diese Aufgabe macht es erforderlich, alle wichtigen Kenngrößen der Batterie laufend automatisch zu überwachen und im Falle einer Abweichung einer oder mehrerer Kenngrößen von den Sollwerten Regelvorgänge auszulösen, die die optimalen Bedingungen wieder herstellen.

Bei Parallelschaltung mehrerer Batterien muß eine Vorkehrung getroffen werden, die verhindert, daß bei unterschiedlicher

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

Spannung an den einzelnen Batterien Strom von einer Batterie höherer Spannung in eine Batterie niedrigerer Spannung fließen kann und somit die Leistung des Aggregates verringert wird.

Da die Leistung einer Brennstoffzelle bekanntlich von der Temperatur abhängt, sollte z.B. eine Möglichkeit vorgesehen werden, die einer gewünschten Leistung entsprechende optimale Temperatur möglichst schnell zu erreichen. Da andererseits eine zu hohe Temperatur die Lebensdauer der Batterie herabsetzt, muß auch die Möglichkeit bestehen, bei Überschreitung einer vorgegebenen, maximal zulässigen Temperatur die Anlage abzuschalten. Zum Schutz der Elektroden ist es notwendig, die Potentiale zu überwachen und nötigenfalls zur Erhaltung der Aktivität der Elektroden entsprechende Veränderungen der Bedingungen herzeführen oder, wenn dies nicht möglich ist, die Batterie ebenfalls abzuschalten. Das gilt sowohl für eine Überlastung der Batterie als auch für eine zu weitgehende Verarmung an Brennstoff und/oder Oxydationsmittel. Es muß ferner dafür Sorge getragen werden, daß in der Batterie gebildete Verunreinigungen, deren Menge vom Durchsatz von sich verbrauchenden Stoffen und damit von der Leistung abhängt, wieder aus der Batterie entfernt werden können. Die Zunahme der Verunreinigungen verursacht ein Abfallen der Potentiale und der Leistung der einzelnen Zellen. Es ist daher zweckmäßig, die Entfernung der Verunreinigungen durch diese beiden Kenngrößen zu steuern. Ebenso muß die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Gasseite der Zweischichtelektrode verhindert werden und für eine konstante Einstellung der Dreiphasengrenze gesorgt werden, die für die elektrochemische Reaktion und somit für die Stromlieferung entscheidend ist. In den Fällen, in denen eine Regelgröße von mehreren Kenngrößen beeinflußt werden kann, muß durch eine entsprechende Maßnahme das gleichzeitige Einwirken zweier Stellgrößen auf eine Regelgröße verhindert werden.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

Schließlich soll die Klemmenspannung unabhängig von der entnommenen Leistung konstant auf ihrem Sollwert gehalten werden.

Es besteht fernerhin die Möglichkeit, das Brennstoff-Elektrolytgemisch in Abhängigkeit seines Gehaltes an Brennstoff einerseits und an Verunreinigungen andererseits zu regenerieren und auch diesen Vorgang in die elektronische Regelung einzubeziehen, obwohl durch eine solche Einrichtung das ganze Aggregat verhältnismäßig groß und unhandlich wird.

Erfindungsgemäß werden die in den Batterien gemessenen Kenngrößen wie Spannung, Stromstärke, Leistung, Potential und Temperatur in einem elektronischen Regelgerät registriert, zueinander in Beziehung gesetzt und die für die Einstellung und Konstanzhaltung optimaler Betriebsbedingungen notwendigen Regelvorgänge darin ausgelöst.

Bei Verwendung mehrerer parallel geschalteter Batterien werden diese zur Verhinderung des Stromflusses von einer Batterie mit höherer Spannung in eine solche mit niedrigerer Spannung durch Zwischenschalten eines elektrischen Netzwerkes, im einfachsten Falle durch zwei Dioden entkoppelt, oder in voneinander getrennte Regelkreise gelegt.

Die Potentiale werden mit Hilfe von besonders präparierten und daher besonders empfindlichen Einzelzellen des Zellverbandes gemessen und ausgewertet, wobei die besondere Empfindlichkeit dieser Zellen durch eine Verringerung des Katalysatorgehalts der Elektroden auf ca. 40 % der bei Arbeitselektroden üblichen Menge erreicht wird.

Die Verknüpfung der Kenngrößen Leistung und Temperatur, durch die die Einstellung und Konstanthaltung der optimalen Arbeitstemperatur des Brennstoffzellenaggregates gewährleistet wird,

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

dient bei Inbetriebnahme dazu, diese optimale Arbeitstemperatur schnell zu erreichen. Dazu wird das Brennstoffzellenaggregat während des Aufheizvorganges, d.h. so lange die Zellentemperatur unter der für den eingestellten Leistungsbereich optimalen Arbeitstemperatur liegt, durch einen elektronisch geregelten Lastwiderstand zusätzlich belastet. Diese Belastung wird so geregelt, daß die Gesamtspannung des Aggregates konstant bei 12 V liegt. Gleichzeitig wird die Ausgangsspannungsregelung kurzgeschlossen, so daß Batterie- und Klemmenspannung identisch sind. So können also bereits während des Aufheizvorganges Verbraucher angeschlossen werden, sofern deren Strombedarf den bei der momentanen Zellentemperatur erreichbaren Maximalwert nicht überschreitet.

Um den Aufheizvorgang zu beschleunigen, kann die Batteriespannung auch von z.B. 12 V auf 10 V umgeschaltet werden, was zu einem Anstieg des Laststromes und der damit verbundenen Verlustwärme in den Zellen führt. Nach dem Erreichen der Arbeitstemperatur wird die zusätzliche Belastung automatisch abgeschaltet, gleichzeitig tritt die normale Klemmenspannungsregelung in Tätigkeit.

Die Temperaturregelung des Aggregates erfolgt über eingebaute Temperaturfühler durch impulsweises Zudosieren eines kühlen Gemisches von Brennstoff und Elektrolyt. Durch diesen Austausch von altem Elektrolyt durch neuen wird einmal eine zu starke Konzentration der Oxydationsprodukte des Brennstoffs verhindert. Außerdem wird auch bereits die Brennstoffversorgung der Batterien partiell geregelt. Eine weitere Regelung der Brennstoffversorgung wird bei der Auswertung der Potentialmessung der dafür bestimmten Einzelzellen ausgelöst in der Weise, daß bei Absinken der Potentiale unter einen bestimmten Grenzwert ebenfalls Brennstoff-Elektrolyt-Gemisch zugeführt wird. Schließlich kann die Brennstoffversorgung noch von einem über die Leistungsabgabe des Aggregates beeinflußten elektronischen Zeitschalt-

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

element übernommen werden. Das ist für die Fälle wichtig, in denen nur eine geringe Leistung entnommen wird und der entsprechend geringere Strom nicht ausreicht, um die Batterien auf der Solltemperatur zu halten. Das bedeutet aber, daß die Batterien nicht genügend mit Brennstoff versorgt werden, da kein Kühlmittel erforderlich ist, so daß jetzt die Brennstoffzulieferung in bestimmten Zeitintervallen durch das elektronische Zeitschaltelelement ausgelöst wird. Findet jedoch eine Brennstoffversorgung aufgrund der Temperaturregelung statt, so wird das elektronische Zeitschaltelelement in Bezug auf die Brennstoffversorgung auf die Ausgangsposition geschaltet.

Durch Verknüpfung der Kenngrößen Leistung und Potential wird verhindert, daß sich an der Gasseite der porösen Zweischichtelektrode ein Flüssigkeitsfilm bildet und daß sich im Gasraum Verunreinigungen, aus dem Sauerstoff stammend, ansammeln. Durch diese beiden Kenngrößen wird impulsweise über das elektronische Zeitschaltelelement ein Sauerstoff-Auslaßventil gesteuert, so daß die Gasseiten der Elektroden mit Sauerstoff gespült werden. Auf diese Weise wird zudem eine optimale Einstellung der Drei-phasengrenze erreicht.

Zum Schutz der Zellen vor Überlastung wird bei Unterschreiten einer bestimmten vorgegebenen Klemmenspannung ein Begrenzungswiderstand automatisch eingeschaltet, der mit dem Verbraucher in Reihe liegt. Damit erhält der Verbraucher nur noch eine geringe Spannung, die Zellen werden aber vor einem zu hohen, schädlichen Stromfluß geschützt.

Sinkt die Konzentration an Brennstoff und/oder Oxydationsmittel unter einen bestimmten Grenzwert, was z.B. beim Ausfall einer oder mehrerer Elektrolytpumpen eintreten kann, so wird die Anlage über die Potentialkenngröße abgeschaltet. Ebenso wird die Anlage bei Überschreitung einer vorgegebenen maximalen

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

Temperatur, was aus dem gleichen Grunde eintreten kann, abgeschaltet.

Im folgenden wird anhand der Zeichnung ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel des Erfindungsgegenstandes näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Blockbild eines Brennstoffzellenaggregates und

Fig. 2 ein Blockschaltbild der elektronischen Regelung.

Nach Fig. 1 besteht ein Brennstoffzellenaggregat aus zwei Brennstoffzellenbatterien 1, einem elektronischen Regelgerät 2, einer Sauerstoffflasche 3, einem Brennstoff-Elektrolyt-Behälter 4 und aus Elektrolytpumpen 5. In den Brennstoffzellen 1 sind Temperaturfühler und besonders präparierte Einzelzellen zur Potentialmessung eingebaut, von denen Leitungen 6 und 7 zum Regelgerät 2 führen. Ferner werden die Stromableitungen 8 von den Batterien 1 über Dioden 9 zum Regelgerät 2 geführt. Vom Regelgerät 2 führen Leitungen 10 über ein Ampèremeter 11 und ein Voltmeter 12 nach außen an die Anschlußklemmen zur Abnahme der Nutzspannung. Von der Sauerstoffflasche 3 führt eine Gasleitung 13 über ein Feinregulierventil 14 und ein Manometer 15 in die Batterien 1 und von dort über ein Sauerstoff-Ablaßventil 16 in den Brennstoff-Elektrolyt-Tank 4. Von diesem führt eine Rohrleitung 17 über die Elektrolytpumpen 5 zu den Batterien 1 und von dort zurück in den Tank 4. Das Sauerstoff-Ablaßventil 16 und die Elektrolytpumpen 5 werden über elektrische Leitungen 18 und 19 durch das elektronische Regelgerät 2 gesteuert und mit Strom versorgt, der aus den Brennstoffzellenbatterien 1 selbst stammt.

Zur Inbetriebnahme des Aggregates wird die Sauerstoffflasche 3 gefüllt und an die Versorgungsleitung 13 angeschlossen. Ferner wird ein Brennstoff-Elektrolyt-Gemisch aus 4 kg Kaliumhydroxid

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

und 1,5 l Methanol mit destilliertem Wasser auf 12 l aufgefüllt und in den Brennstoff-Elektrolyttank 4 eingefüllt. Eine solche Füllung reicht für eine Betriebsdauer von 24 Stunden bei Volllast, bei Teillast entsprechend länger. Nun öffnet man nacheinander Hauptventil und Reduzierventil der Sauerstoffflasche und stellt mit dem Feinregulierventil 14 einen am Manometer 15 ablesbaren Sauerstoffüberdruck von 0,2 at ein. Den Leistungsstufenschalter 20 (Fig. 2) schaltet man auf die gewünschte Leistung, z.B. 100 W. Er wirkt, wie aus Fig. 2 hervorgeht, auf den Temperaturregler 21 durch Einstellen eines dieser Leistung entsprechenden Temperatursollwertes von in diesem Falle 70°C. Nun drückt man auf eine in die Frontplatte eingebaute "EIN"-Taste, wobei das Voltmeter 12 Spannung anzeigt. Durch Druck auf eine Taste "ELEKTROLYT" werden die Elektrolytpumpen 5 kurz von Hand betätigt, um die Batterien zu spülen und den einwandfreien Lauf der Pumpen zu prüfen. Ebenso wird durch Drücken auf eine Taste "SAUERSTOFF" das Sauerstoff-Ablaßventil 16 mehrmals betätigt, um eventuell in der Gasleitung 13 angesammelte Flüssigkeit hinauszublasen. Das Brennstoffzellenaggregat liefert schon bei Raumtemperatur soviel Strom, daß die Betätigung dieser beiden elektrisch betriebenen Hilfseinrichtungen 5 und 16 möglich ist.

Will man die Betriebstemperatur möglichst schnell erreichen, so schaltet man den Spannungsschalter 23 auf die Stufe 10 Volt. Dadurch werden die Batterien durch einen internen elektronisch geregelten Lastkreis solange bei niedrigerer Spannung und daher mit höherer Stromstärke belastet, bis die Betriebstemperatur erreicht ist. Ein Heizstromregler 25 sorgt dafür, daß sich in Verbindung mit dem Temperaturregler 21 stets die für die jeweilige Temperatur maximal zulässige Stromstärke einstellt. Es ist auch möglich, schon während des Aufheizens einen Verbraucher an die Anschlußklemmen anzuschließen. Dieser wird dann in den Lastkreis mit einbezogen, so daß sich die elektrischen Daten dieses Kreises entsprechend ändern. Die in den Stromableitungen 8 zwischen den Brennstoffbatterien 1 und dem Regelgerät 2

009834/1649

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

liegenden Dioden 9 und die damit erzielte elektrische Entkoppelung der parallel geschalteten Batterien sollen verhindern, daß in dem Fall, daß einzelne Batterien, aus welchem Grund auch immer, niedrigere Spannungen aufweisen als die übrigen, von den Batterien mit höherer Spannung Strom in die Batterien mit niedrigerer Spannung fließt, wodurch die Leistung des Aggregates herabgesetzt würde.

Wenn die durch Verlöschen einer Kontrolllampe angezeigte Arbeits temperatur erreicht ist, schaltet man den Spannungsschalter 23 auf 12 Volt zurück und kann jetzt die volle Leistung entnehmen, ohne daß man das Aggregat weiter beaufsichtigen muß, denn alle weiteren Vorgänge übernimmt nun der elektronische Regler. Die Ausgangsspannung wird dabei von einem Spannungsregler 26 konstant gehalten. Steigt die Temperatur über den Sollwert, so werden durch den Temperaturregler 21 die Elektrolytpumpen 5 für ein bestimmtes, von einem elektronischen Zeitschaltelement 27 gesteuertes Zeitintervall eingeschaltet, so daß aus dem Brennstoff-Elektrolyt-Tank 4 kühle Flüssigkeit zudosiert wird. Das Verhältnis Brennstoff zu Elektrolyt ist so gewählt, daß unter normalen Bedingungen dadurch auch der Brennstoffbedarf der Batterie gedeckt wird. Ist jedoch die den Batterien entnommene Leistung zu klein, so reicht die erzeugte Stromwärme nicht aus, um die Solltemperatur aufrechtzuerhalten bzw. zu überschreiten und so eine Brennstoffzufuhr auszulösen. Die in den Batterien befindliche Lösung verarmt an Brennstoff, so daß ein einwandfreies Arbeiten nicht mehr gewährleistet ist. Um auch in solchen Fällen die Batterien mit Brennstoff zu versorgen, wird das elektronische Zeitschaltelement 27 durch die Leistungsabgabe beeinflußt in der Art, daß in bestimmten Zeitabständen die Elektrolytpumpen 5 über das elektronische Zeitschaltelement 27 eingeschaltet werden und dadurch Brennstoff in die Zellen gelangt. Wird den Batterien jedoch über den Temperaturregler 21 Brennstoff-Elektrolyt-Gemisch zugeführt, so wird das elektronische Zeitschaltelement 27 bezüglich dieser

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

Kontrollaufgabe in die Ausgangsposition geschaltet.

Um Gasraum und Elektroden von eingedrungenem Elektrolyt und aus dem Sauerstoff stammenden Fremdgasen zu reinigen, wird periodisch das Sauerstoff-Auslaßventil 16 geöffnet. Dadurch entspannt sich der Sauerstoffüberdruck für 1 Sekunde und es streicht Sauerstoff an der Gasseite der Elektroden vorbei und reißt einen eventuell auf den Elektroden vorhandenen Flüssigkeitsfilm sowie gasförmige Verunreinigungen mit; außerdem lässt sich auf diese Weise die Dreiphasengrenze (Festkörper - Flüssigkeit - Gas) am sichersten einstellen. Das Sauerstoff-Auslaßventil 16 wird unter normalen Betriebsbedingungen durch das elektronische Zeitschaltelelement 27 alle 30 Minuten geöffnet. Ist die Leistungsabgabe des Aggregates jedoch hoch, so kann das Sauerstoff-Auslaßventil 16 über die Leistungsabgabe gesteuert und früher geöffnet werden. Auch in diesem Fall wird das elektronische Zeitschaltelelement in bezug auf die Öffnung des Ventils 16 in die Ausgangsposition gebracht.

Die Potentiale der eingebauten, besonders empfindlichen Meßzellen werden laufend durch den elektronischen Regler überwacht. Sinken die Potentiale unter den vorgegebenen Wert von 200 mV ab, so wird zunächst eine Öffnung des Sauerstoff-Ablaßventils 16 und dann eine Brennstoffzuführung durch Einschalten der Elektrolytpumpen 5 durch einen Potentialüberwacher 28 ausgelöst. Steigen durch diese Maßnahmen die Potentiale nicht wieder an, was eintreten kann, wenn der Elektrolytvorrat an Brennstoff verarmt ist oder kein Sauerstoff mehr nachgeliefert wird, so wird der Verbraucher vom Gerät getrennt und die Anlage über ein Relais 29 abgeschaltet. Der Potentialüberwacher 28 dient dabei als letzte Sicherheit, ist aber für den Dauerbetrieb des Aggregates notwendig, um die Elektroden vor Schäden zu bewahren.

Wird dem Aggregat eine zu hohe Leistung entnommen, so wird

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

automatisch ein Strombegrenzungswiderstand 30 eingeschaltet, der mit dem Verbraucher in Reihe geschaltet ist und so die Elektroden vor Überlastung schützt.

Für den Fall, daß die Temperatur in einer Batterie über einen den Elektroden schädlichen Grenzwert ansteigt, schaltet ein eingebauter Übertemperaturüberwacher 31 die Anlage über das Relais 29 ab. Eine zu hohe Temperatur kann auftreten, wenn z.B. eine der Elektrolytpumpen 5 ausfällt und daher eine der Batterien nicht mehr gekühlt wird.

Das beschriebene erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß ein Brennstoffzellenaggregat soweit vollautomatisch geregelt und kontrolliert wird, daß man es ohne jede Aufsicht etwa 24 Stunden betreiben kann. Nach dieser Zeit ist lediglich ein Auswechseln des Brennstoff-Elektrolyt-Gemisches und der Sauerstoffflasche notwendig. Das Anfahren der Anlage erfordert keinerlei Fremdstromquelle. Treten während des Betriebes irgendwelche Störungen auf, so sorgt die Regelautomatik dafür, daß Maßnahmen getroffen werden, die verhindern, daß die Elektroden der einzelnen Zellen geschädigt werden. Sobald die Störungen behoben sind, kann das Aggregat sofort weiterbetrieben werden. Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitendes Aggregat mit einer Nennleistung von 100 Watt bei 65 bis 70°C und einem Raumbedarf von 0,16 m³ ist bei einem Gewicht von 90 kg im gefüllten Zustand noch gut transportierbar.

- 4 -

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

12

R. 9387 Pf/Hf
11.2.69Ansprüche

1. Verfahren zur Regelung der Betriebsbedingungen eines Aggregates aus einer oder mehreren Batterien von elektro-chemischen Brennstoffzellen, die mit im Elektrolyt gelöstem Brennstoff und einem gasförmigen Oxydationsmittel betrieben werden und bei denen mittels Indikatoren alle für den Betriebszustand der Brennstoffzellen wichtigen Kenngrößen gemessen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die gemessenen Kenngrößen in einem elektronischen Regelgerät registriert, zueinander in Beziehung gesetzt und für die Einstellung und Konstanthaltung optimaler Betriebsbedingungen notwendige Regelvorgänge ausgelöst werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung mehrerer parallel geschalteter Batterien diese gegeneinander elektrisch entkoppelt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung mehrerer parallel geschalteter Batterien jede in einem eigenen Regelkreis liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Indikatoren die Potentiale von besonders präparierten und daher besonders empfindlichen Einzelzellen des Zellverbandes gemessen und ausgewertet werden.

- 2 -

13

R. 9387 Pf/Hf

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Empfindlichkeit der Elektroden in den für die Potentialmessung bestimmten Zellen durch eine gezielte Veränderung des Katalysatorgehaltes erreicht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem durch Verknüpfung der Kenngrößen Leistung und Temperatur die Einstellung und Konstanthaltung der optimalen Arbeitstemperatur des Brennstoffzellenaggregates gewährleistet wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei Inbetriebnahme ein schnelles Erreichen der Arbeitstemperatur durch automatische Einstellung der für die jeweilige Temperatur maximal zulässigen Stromstärke erzielt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Maß für die maximal zulässige Stromstärke die Spannung des Brennstoffzellenaggregates herangezogen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturregelung der Batterien durch impulsweises Zudosieren eines kühlen Gemisches von Brennstoff und Elektrolyt erfolgt.
9. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffversorgung der Batterien durch Auswertung der Potentialmessung der dafür bestimmten Einzelzellen gesteuert wird.

009834/1648

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

14

R. 9387 Pf/Hf

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein elektronisches Zeitschaltelement durch die Leistungsabgabe des Aggregates beeinflußt wird und die Brennstoffversorgung übernimmt.
11. Verfahren nach Anspruch 8 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mit der Zuführung des Brennstoffs zwecks das Regelung der Temperatur/elektronische Zeitschaltelement in die Ausgangsposition geschaltet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Verknüpfung der Kenngrößen Leistung und Potential die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Gasseite der porösen Zweischichtelektrode sowie die Ansammlung von Fremdgasen aus dem Oxydationsmittel im Gasraum verhindert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Schutz vor Überlastung der Batterien bei Unterschreitung einer vorgegebenen Klemmenspannung der Verbraucher abgeschaltet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat über die Kenngröße Potential bei Unterschreitung einer bestimmten minimalen Oxydationsmittel- und/oder Brennstoffkonzentration abgeschaltet wird.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 9387 Pf/Hf

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aggregat bei Überschreitung einer bestimmten maximalen Temperatur abgeschaltet wird. Pf.

009834/1649

JABAD ORIGINAL

⁴⁶
Leerseite

21 k 9 27-12 AT: 15.02.1969
OT: 20.08.1970

Fig. 1

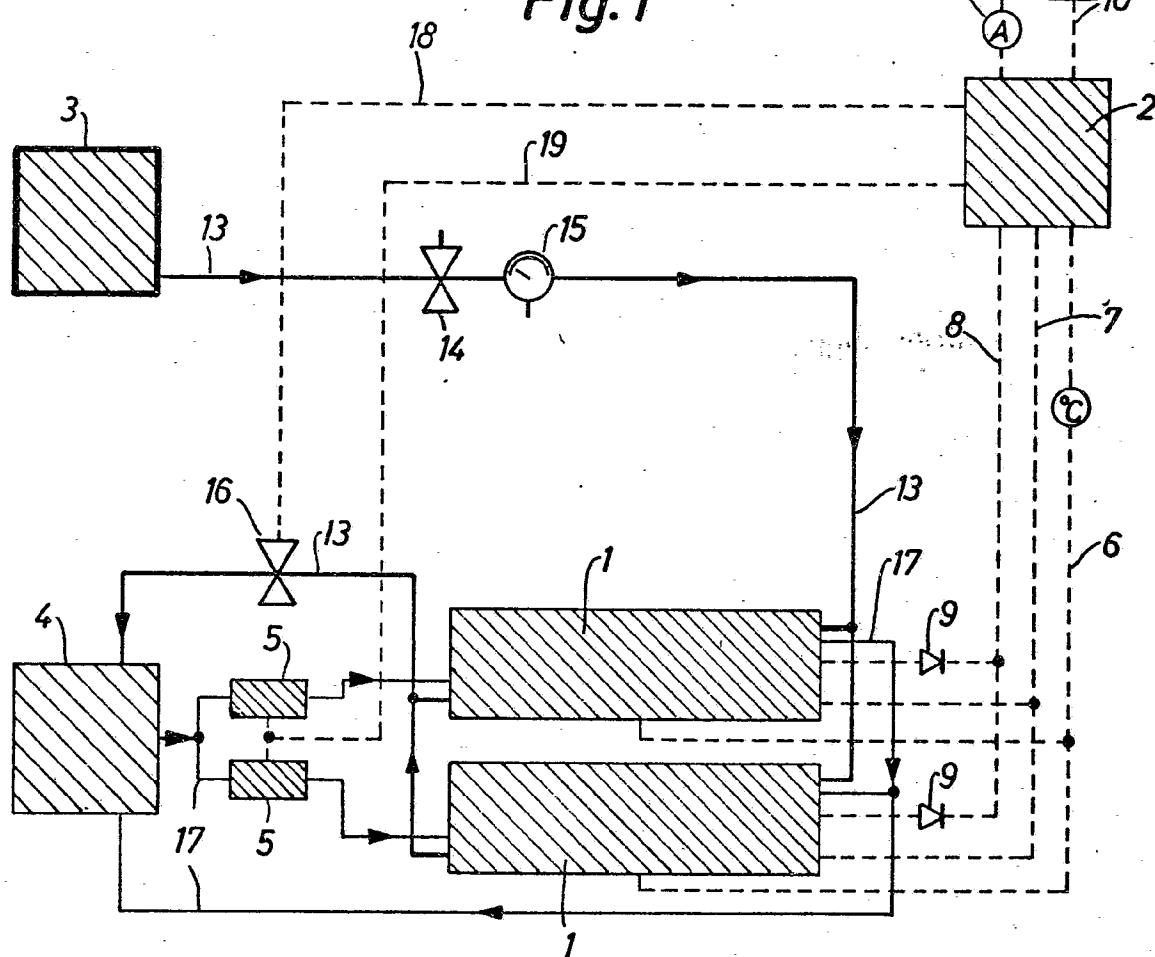
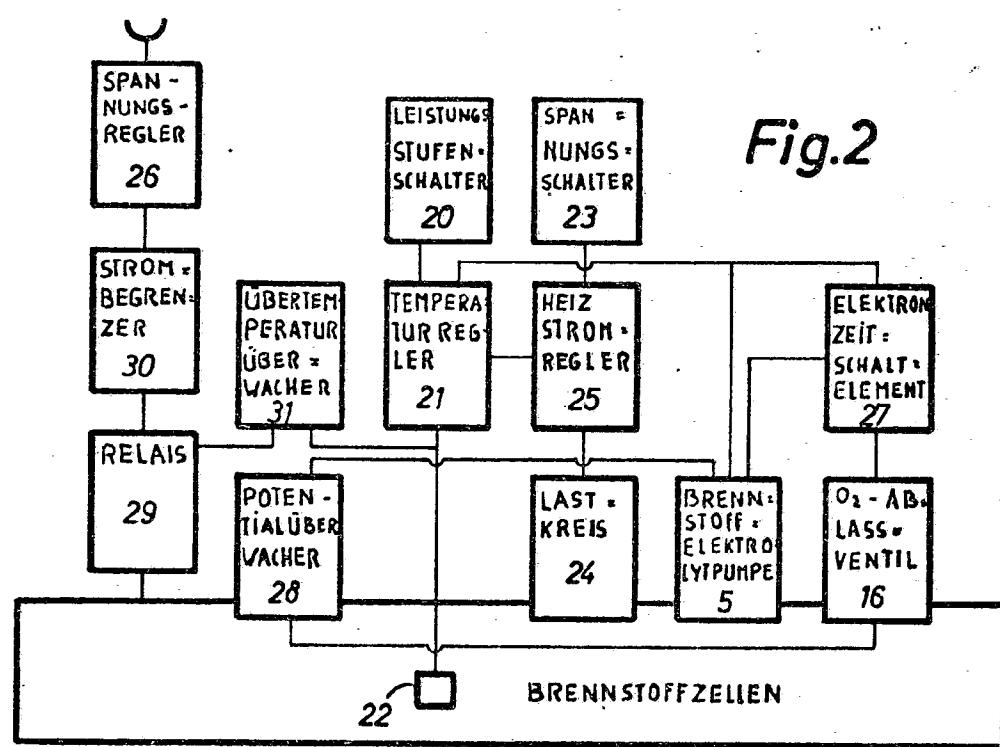


Fig. 2



009834 / 1649

Anlage z. Patentanmeldung d. Robert Bosch GmbH, Stgt.
Betr.: Verfahren z. Regelung eines Brennstoffzellenaggregates
(Antrag v. 14.2.69)

Gas-producing electrochemical cell - has cathode bonded to separator with a mixt. of Raney metal catalyst and adhesive, e.g. PVAC, in the form of a discontinuous grid layer

Publication number: DE4116359

Publication date: 1992-11-19

Inventor: COSTENOBLE ULLRICH DIPLO. ING (DE)

Applicant: VARTA BATTERIE (DE)

Classification:

- international: C25B11/06; F16N11/10; H01M4/86; H01M6/26;
C25B11/00; F16N11/00; H01M4/86; H01M6/26; (IPC1-
7): C25B9/00; C25B11/06; H01M6/12

- European: F16N11/10; H01M4/86; H01M6/26

Application number: DE19914116359 19910518

Priority number(s): DE19914116359 19910518

Also published as:

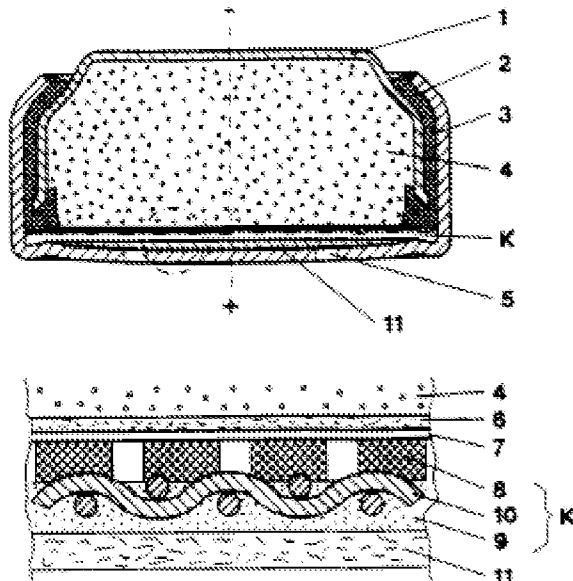
 CH684004 (A5)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE4116359

Prodn. is claimed of a gas-producing electrochemical cell with a negative electrode of base metal, a positive electrode consisting of a hydrogen-sepn. cathode provided with a catalytically active heavy metal, and a separator between. The process involves stirring a powdered Gp. 1b or 8b metal (I) in the presence of water with a water-soluble or -dispersible physically-setting adhesive (II), applying the catalyst/adhesive mixt. (8) to the separator, leaving definite gaps, and bonding the separator (7) with the supporting part (9, 10) of the cathode (K) by means of the partial adhesive layer.

MORE SPECIFICALLY - (I) is a Raney metal, pref. Raney Ni and (II) is PV-alcohol (PVAL) or PV-acetate (PVAC), and the mixt. of (I) and (II) is stabilised with a thickener, pref. a carboxyvinyl polymer or a cellulose deriv.; mixt. (I/II) contains 50-98%, pref. 25-93% (I), and is applied as a grid pattern, pref. in stripes or dots or as a lattice; the cathode support is produced by rolling a porous plastic film into a metal grid, pref. using rolled strip of PTFE spacer or a polyolefin powder which is pref. mixed with carbon black, active carbon or graphite. USE/ADVANTAGE - The cell is useful for transporting liqs., e.g. supplying lubricated bearings with oil by using the gas produced by the cell to actuate a piston which moves the liq. The process overcomes the disadvantages of prior-art methods of prodn. (dry-mixing carcinogenic, pyrophoric Ni powder with PTFE, blockage of gas flow by an unbroken catalyst layer etc.).



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 41 16 359 A 1

(51) Int. Cl. 5:

C 25 B 9/00

C 25 B 11/06

H 01 M 6/12

DE 41 16 359 A 1

(21) Aktenzeichen: P 41 16 359.1

(22) Anmeldetag: 18. 5. 91

(23) Offenlegungstag: 19. 11. 92

(71) Anmelder:

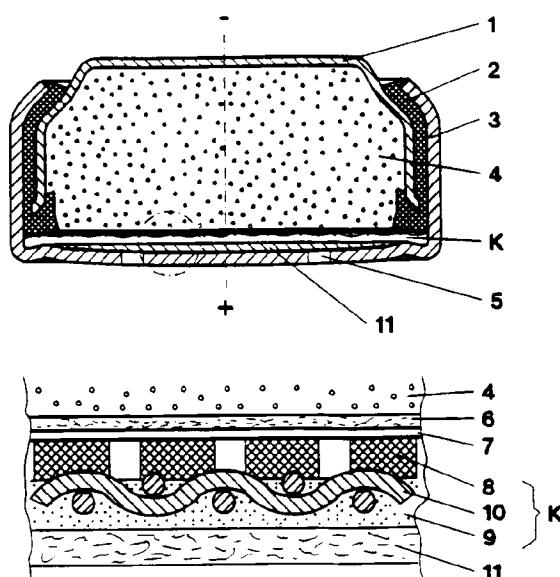
Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

(72) Erfinder:

Costenoble, Ullrich, Dipl.-Ing. (FH), 7095 Rainau, DE

(54) Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle

(57) Bei der Herstellung einer Gasentwicklungs zelle mit negativer Zinkelektrode (4) und einer Wasserstoffabscheidungskathode (K) wird ein durch Naßmischen von Raneynickel mit einem physikalisch abbindenden Klebstoff erhaltenes Katalysatormaterial (8) auf den zwischenliegenden Separator (6, 7) unter Aussparung von Freiflächen aufgebracht und der Separator über dem lückenhaften Auftrag (8) mit dem Trägerteil (9, 10) der Kathode (K) verklebt. Die Lücken verhindern ein Vollsaugen der Katalysatorschicht mit Elektrolyt und gewährleisten einen ungehinderten Gasdurchtritt nach draußen. Mit dem Naßmischen in wässriger Dispersion ist im Gegensatz zu dem sonst üblichen Trockenmischverfahren zur Katalysatoraufbereitung keine schädliche Staubentwicklung und Gefahr der Selbstentzündung verbunden.



DE 41 16 359 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle mit einer negativen Elektrode aus einem unedlen Metall, einer von einem porösen Kunststoffträger gestützten positiven Elektrode, die eine zur kathodischen Abscheidung von Wasserstoff mit katalytisch aktiven Schwermetallen versehene Gasdiffusionselektrode ist, sowie mit einem zwischenliegenden Separator.

Gaserzeugende Zellen der im vorstehenden Gattungsbegriff genannten Art werden in der Praxis zum Transport von Flüssigkeiten benutzt, beispielsweise zur Versorgung von Schmierlagern mit dem notwendigen Lagerfett, wobei eine derartige Zelle zur Bedrückung von Kolben dient, mit deren Hilfe das fluide Medium selbsttätig bewegt werden soll.

Gaserzeugende Zellen "leben" von der Korrosion eines unedlen Metalls in einem sauren oder alkalischen Elektrolyten, bei der Wasserstoffgas freigesetzt wird. Aufbau und Arbeitsweise werden u. a. in den DE-OSn 35 32 335, 36 43 352 und 37 10 168 beschrieben. Sie enthalten vorzugsweise Zink in Form von Zinkpulver oder Zinkgel als negative Elektrode. Da die Wasserstoffentwicklung am Zink jedoch stark gehemmt ist, wird diese zu einer Gasentwicklungselektrode hin verlagert, welche durch das Vorhandensein katalytisch wirksamer Metalle, insbesondere solchen mit geringer Wasserstoffüberspannung, die Freisetzung von Wasserstoff unter Korrosion des Zinks sehr stark fördern, sobald die Zinkelektrode mit dieser Gasentwicklungselektrode über einen äußeren Widerstand kurzgeschlossen wird. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elements, welche die Wasserstoffentwicklung treibt, ist durch den Potentialunterschied zwischen der Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode, welche die positive Elektrode ist, gegeben. Sie beträgt etwa 0,5 Volt.

In Abwandlung seiner eigentlichen Funktion kann ein Zink/Luft-Element in der bekannten Knopfzellenausführung die Aufgabe der Wasserstoffentwicklungszelle leisten, indem die Luftkathode, konventionell aus PTFE-gebundener Aktivkohle bestehend, durch eine Gasdiffusionselektrode aus PTFE-gebundenem Raney-Nickelpulver ersetzt wird. Solche Gasdiffusionselektroden werden z. B. nach einem Verfahren gemäß DE-OS 33 42 969 in Bandform aus einer Trockenmischung von PTFE und Raneynickelpulver durch Auswalzen zu einer Folie und anschließendes Einpressen in ein Metallgewebe oder Streckmetallband hergestellt.

Bei diesem Verfahren stehen dem an sich vorteilhaften Verfahrensschritt des Trockenmischens zwei Nachteile gegenüber: nämlich die Gefährdung des Arbeitspersonals durch atembare Nickelstäube, die als krebserzeugend ausgewiesen sind, sowie die notwendige konservernde Vorbehandlung des Raneynickels gegen Lufoxidation. Die Staubentwicklung ist vor allem durch den Einsatz hochtourig laufender Schneidköpfe mit scharfen Messern während des Mischprozesses bedingt.

Der Erfolg liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für eine gasentwickelnde Zelle nach dem eingangs formulierten Gattungsbegriff anzugeben, durch welches zum einen die erwähnten Nachteile vermieden werden und welches zum anderen eine Gasdiffusionselektrode mit einwandfreier Gasentwicklungsfunction zum Ergebnis hat.

Die Aufgabe wird erfundengemäß durch ein Verfahren gelöst, wie es im Patentanspruch 1 definiert ist.

Danach hat es sich als günstig erwiesen, das Katalysa-

tormetall nicht mit PTFE im Trockenzustand zu mischen, sondern durch Feuchtmischen mit einem Klebstoff zu binden und mittels der erhaltenen Katalysator/Klebstoff-Mischung den Separator mit dem Trägerteil 5 der positiven Elektrode zu verkleben.

Die neue Gasdiffusionselektrode unterscheidet sich damit von der einschichtigen porösen Gaselektrode gemäß DE-OS 33 42 969, bei der das Raneynickelpulver in die Teflonfolie integriert ist, durch das Vorhandensein 10 einer gesonderten Katalysatorschicht auf einem katalysatorfreien, gegebenenfalls mit Ruß, Aktivkohle oder Graphit durchsetzten Kunststoffträger. Erfundungswichtig ist ferner, daß die Katalysatorschicht keine geschlossene Deckschicht auf dem Träger bildet, sondern daß beim Auftragen der Katalysator/Klebstoff-Mischung definierte freie Stellen auf der behandelten Oberfläche ausgespart werden, dergestalt, daß eine lückenlose Beschichtung mit einem streifenförmig, punktförmig oder gitterähnlich gerasterten Muster entsteht. 15 Besonders vorteilhaft ist ein streifenförmiger Auftrag, den man mittels einer feinrilligen Walze erreicht. Als Katalysator dient ein hochaktives, gepulvertes Metall aus der Gruppe 1b oder 8b des Periodensystems. Sehr günstig für den vorgesehenen Zweck sind die entsprechenden Raneymetalle, insbesondere Raneynickelpulver.

Als Klebstoff kommen erfundengemäß solche aus der Gruppe der physikalisch abbindenden Klebstoffe in Frage, die im Gegensatz zu den chemisch abbindenden Klebstoffen keine Reaktionsprodukte in der Klebeschicht hinterlassen. Besonders vorteilhaft sind wasserlösliche Klebstoffe wie Dextrin, Polyvinylalkohol, Celluloseether, die zu den leimartigen Klebstoffen zählen, oder zumindest in Form wässriger Dispersionen anwendbare Klebstoffe wie Polyvinylacetat oder Polyacrylate.

Die wässrige Applikationsform des Klebstoffes kommt dem Umstand entgegen, daß das Raneymetall, namentlich Raneynickel, vom Hersteller als pyrophorer Schlamm unter Wasser angeliefert wird, so daß das Naßmischen vom Katalysator und Klebstoff gemäß der Erfahrung problemlos vorgenommen werden kann. Krebsgefährdung durch trockenen Staub sowie Brandgefahr entfallen.

In einer günstigen Zusammensetzung besteht der Katalysator für eine Gasdiffusionselektrode gemäß der Erfahrung mit guter H₂-Entwicklung und gutem Haftvermögen auf dem Trägerband aus folgenden Feststoffanteilen, wobei die Anwesenheit eines Verdickungsmittels, z. B. ein Carboxyvinylpolymer oder ein Cellulosederivat, zur Stabilisierung der Ansätze günstig ist: 45 50 bis 98%, vorzugsweise 85 bis 93% Raneymetallpulver; 3 bis 15%, vorzugsweise 6 bis 12% Klebstoff; 0,05 bis 2%, vorzugsweise 0,1 bis 1% Verdicker.

Dem entsprechen die beiden nachstehenden Rezepturen als Beispiele für Mischungsansätze.

1. 100 g Raneynickel;
30 g Polyvinylalkohol, 20%ige wässrige Lösung;
0,15 g Verdicker
2. 100 g Raneynickel;
10 g Polyvinylacetat, 55%ige wässrige Dispersion;
0,18 g Verdicker

65 Die Mischungen werden zweckmäßig auf dem heißen Wasserbad, gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur verrührt.

Der erfundengemäße Klebstoffzusatz bewirkt, daß

derartige Ansätze beim Eintrocknen nicht zur Selbstentzündung neigen.

Anhand von Figuren wird das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren nachvollzogen und die Leistung der Gasentwicklungselektrode verdeutlicht.

Fig. 1 zeigt eine Wasserstoffentwicklungs zelle mit poröser Gaselektrode gemäß Erfindung.

Fig. 2 zeigt Entladekurven von Wasserstoffentwicklungs zellen neuer und alter Bauart.

Nach **Fig. 1** wird in den Deckel 1 eines für Luft-/Zink-Zellen üblichen Knopfzellengehäuses, dem noch die Dichtung 2 und der Becher 3 mit Öffnungen 5 zugeordnet sind, eine Zinkpaste 4 eingefüllt, die im Hinblick auf die spätere H₂-Gasbildung optimiert ist.

Die Wasserstoffabscheidungskathode K ist zusammen mit den Separatorlagen 6, 7 zur Verdeutlichung ihres Aufbaus in einer Teilvergrößerung wiedergegeben.

Zur Herstellung dieses Ensembles werden die Separatoren aus Bandmaterial, wobei 6 beispielsweise eine Vlieslage und 7 eine Lage aus Celluloseacetat oder mikroporösem Polypropylen bezeichnet, vorverklebt. Anschließend wird auf die Celluloseacetat-Seite die Katalysator/Klebstoff-Mischung 8 feinrillig aufgebracht, wobei die Streifenbreite, der Streifenabstand und die Streifenhöhe jeweils etwa 0,5 mm betragen. Danach werden die Separatoren 6, 7 über den streifenförmigen Auftrag 8 mit einem porösen PTFE-Band, welches das Träger teil der Kathode K bildet verklebt.

Dem PTFE-Band liegt eine ca. 0,4 mm dicke poröse PTFE-Folie 9 zugrunde, die in ein Nickeldrahtnetz 10 mit einer Maschenweite von 0,71 mm und einer Drahtdicke von 0,20 mm eingewalzt wurde. Durch Nachverdichten in einem Kalander erlangt das Trägerband eine Enddicke von 0,27 mm. Durch den beim Verkleben aufgewendeten Walzendruck wird die Höhe der Katalysatorstreifen auf ca. 0,3 mm reduziert.

Die maßgerecht aus dem fertigen Band ausgestanzte Separator/Kathoden-Kombination wird schließlich mit einem Gasverteilungsvlies 11 in den Becher 3 mit Öffnungen 5 eingelegt.

Die als Walzband erhaltene poröse Folie 9 kann anstelle von PTFE auch aus einem pulverförmigen hydrophoben Polyolefin gebildet sein. Es sind ferner Verschnitte der reinen Kunststoffe mit bis zu 60% Ruß, Aktivkohle oder Graphit möglich, ohne die Hydrophobizität des Trägers einzuschränken. Dies ist nämlich wichtig, damit das Gas durch die poröse Trägerkathode nach außen leicht entweichen kann.

Die streifenförmige Katalysatorauftragung mit Hilfe des Klebstoffes ist dafür eine weitere unabdingbare Voraussetzung, weil sich gezeigt hat, daß im Falle einer geschlossenen Katalysatorschicht sich diese in der Zelle mit KOH-Elektrolyt vollsaugt und dem sich bildenden Gas den Durchtritt zur porösen Trägerkathode versperrt.

Das Gas reichert sich dann blasenförmig zwischen Separator und Kathode an. Der Separator wird dadurch aufgewölbt und drückt auf die Zinkpaste im Anodenraum. Die Folgen sind dann ein starker Elektrolytaustritt bereits nach der halben Laufzeit und aufgetriebene Knopfzellen.

Die erfindungsgemäße streifenförmige Auftragung der Katalysator/Klebstoffmischung auf die zu verklebende Separatorseite verhindert dieses Fehlverhalten, weil in den nicht beschichteten Bahnen die Elektrolytbe netzung gehemmt ist und das Gas hier leicht entweichen kann.

Mit Knopfzellen der Baugröße Ø = 11,6 mm, h = 5,4 mm wurden Tests durchgeführt, die zeigten, daß eine sehr gute, kontinuierliche H₂-Gasentwicklung im Einklang mit dem Faraday'schen Gesetz möglich ist.

Dabei verhielten sich die erfindungsgemäßen Zellen gegenüber Vergleichszellen, welche mit Gasdiffusions elektroden herkömmlicher Bauart ausgestattet waren, mindestens ebenbürtig. Jedoch müssen bei letzteren für die gleiche Gasentwicklungsleistung die erwähnten Nachteile des Trockenmischns bei der Katalysatorherstellung (krebszerzeugende Stäube) und der Entzündlichkeit der Trockensubstanz in Kauf genommen werden.

In **Fig. 2** ist der Verlauf der Zellenspannung U(V), jeweils von vielen Einzelzellen gemittelt, über einer ca. 130 h dauernden Gasungszeit t aufgetragen. Kurve 1 repräsentiert die erfindungsgemäßen Zellen mit einem Stromäquivalent von 331 mAh, Kurve 2 repräsentiert die Vergleichszellen mit einem Stromäquivalent von 328 mAh. Die Zellen wurden über einen Widerstand von 100 Ω kontinuierlich entladen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer gaserzeugenden elektrochemischen Zelle mit einer negativen Elektrode aus einem unedlen Metall, einer positiven Elektrode, die eine mit einem katalytisch aktiven Schwermetall versehene Wasserstoffabscheidungskathode ist, sowie mit einem zwischenliegenden Separator, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein gepulvertes Metall der Gruppe 1b oder 8b des Periodensystems in Gegenwart von Wasser mit einem was serlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Klebstoff aus der Gruppe der physikalisch abbindenden Klebstoffe verrührt wird, daß die Katalysator/Klebstoff-Mischung (8) mit definierten Aussparungen auf den Separator aufgetragen wird und der Separator (7) über den lückenhaften Auftrag mit dem Träger teil (9, 10) der Wasserstoffabscheidungskathode (K) verklebt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Metall ein Raneymetall, vorzugsweise Raneynickel, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Klebstoff Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Stabilisierung des Mischungsansatzes der Katalysator/Klebstoff-Mischung ein Verdickungsmittel, vorzugsweise ein Carboxyvinylpolymer oder ein Cellulosederivat, zugesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß vom Feststoffgehalt der Katalysator/Klebstoff-Mischung 50 bis 98%, vorzugsweise 25 bis 93%, auf das Raneymetall entfallen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Katalysator/Klebstoff-Mischung rasterartig, vorzugsweise streifig, punktweise oder gitterförmig, aufgetragen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Träger teil der Wasserstoffabscheidungskathode durch Einwalzen einer porösen Kunststoff-Folie in ein Metallnetz gebildet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekenn-**

zeichnet, daß die Kunststoff-Folie ein Walzband aus PTFE-Abstand oder einem Polyolefinpulver ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kunststoffpulver Ruß, Aktivkohle oder Graphit beigemischt ist.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

Fig.1

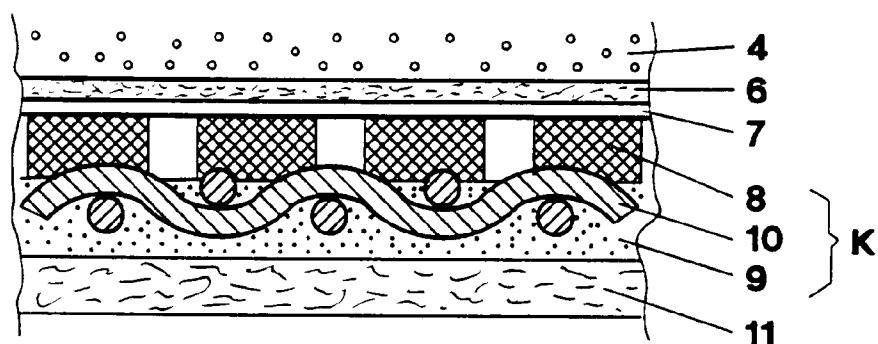
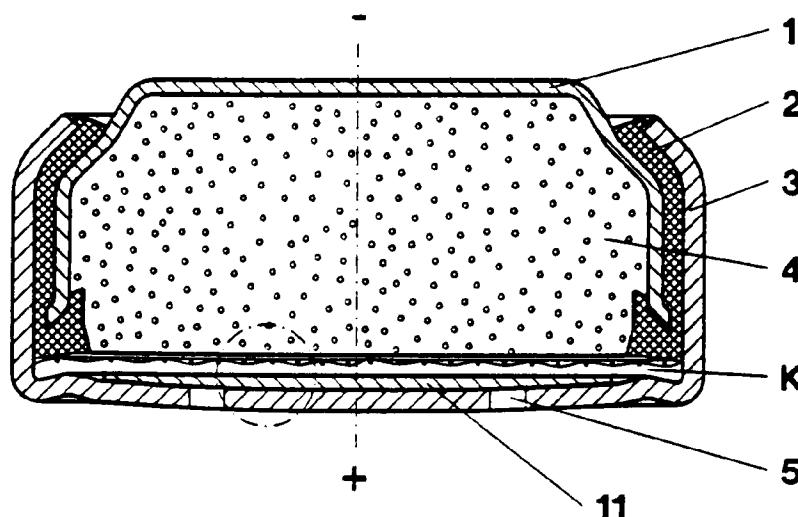
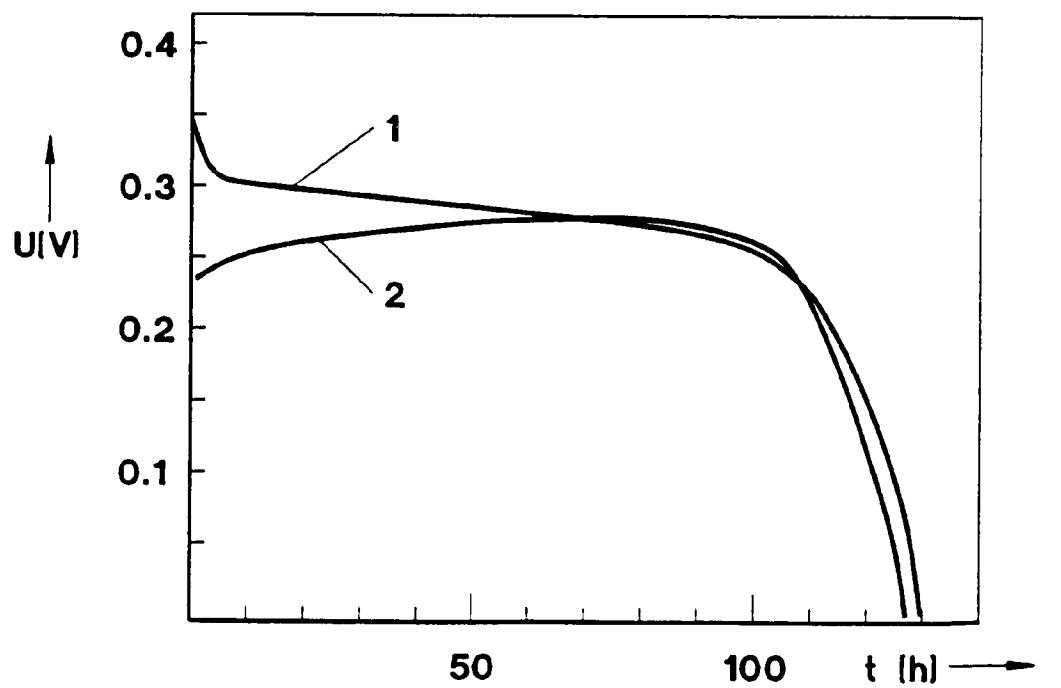


Fig.2





(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
 (10) **DE 42 43 600 A 1**

(51) Int. Cl. 5:
H 01 M 8/02
 B 01 D 71/32
 B 01 D 71/82

DE 42 43 600 A 1

(21) Aktenzeichen: P 42 43 600.1
 (22) Anmeldetag: 22. 12. 92
 (43) Offenlegungstag: 1. 7. 93

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

25.12.91 JP 03-342554 25.06.92 JP 04-167124

(71) Anmelder:

Equos Research Kabushiki Kaisha, Tokyo/Tokio, JP

(74) Vertreter:

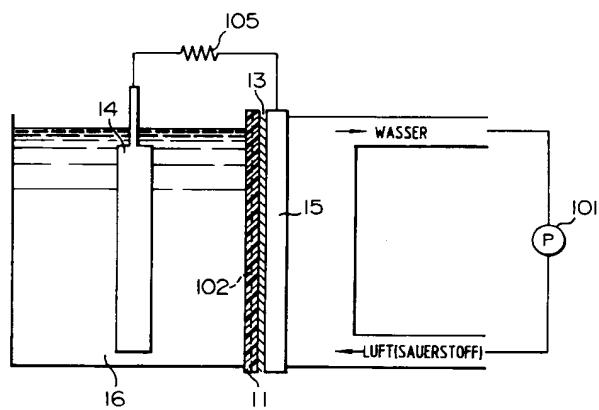
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
 Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
 Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
 Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
 Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler
 von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.
 Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw., 8000
 München

(72) Erfinder:

Nakano, Noboru, Tokio/Tokyo, JP; Azuma, Ryuji,
 Anjo, JP; Nakashima, Motohiro, Nishio, JP;
 Horiguchi, Munehisa, Chiryu, JP

(54) Brennstoffzelle und Elektrolytmembran dafür

(57) Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle weist eine Elektrolytmembran auf, die sich aus einer dreidimensionalen Struktur aufbaut, aufgebaut aus überbrückten Ketten eines ersten, gegenüber Wasser stabilen Polymers und eines zweiten Polymers, das als Elektrolyt dient. Bei einer solchen Elektrolytmembran halten die überbrückten Ketten des ersten Polymers das zweite Polymer, und infolgedessen quillt die Membran nicht mit Wasser an. Weiterhin kann man die Elektrolytmembran in geeigneter Weise ausrichten je nach den Bedingungen, die in einer Brennstoffzelle vorliegen, indem man ein erstes und ein zweites Polymer auswählt.



DE 42 43 600 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle und eine Elektrolytmembran dafür. Die erfindungsgemäß Brennstoffzelle ist vom Polyelektrolyt-Membran-Typ und ist beispielsweise als Elektroquelle für Automobil geeignet. Die Elektrolytmembran ist eine Ionenaustauschmembran, die hydratisierte Protonen ($H^+ \cdot xH_2O$) austauscht. Hydratisierte Protonen, die an der Kathode (der Brennstoffelektrode) der Brennstoffzelle erzeugt werden, werden durch die Membran ausgetauscht und erreichen die Anode (die Oxidationsmittelelektrode). Auf diese Weise fließt ein elektrischer Strom durch einen äußeren, mit den beiden Elektroden verbundenen Kreislauf.

Als eine solche Elektrolytmembran ist ein Perfluorsulfonsäure-Polymer unter dem Namen Nafion 117 (Handelsname von E.I. du Pont de Nemours & Co.) bekannt. Es ist bekannt, daß eine Polystyrolsulfonsäure ebenfalls als Elektrolytmembran geeignet ist. In dieser Hinsicht wird auf Takeo Ozawa et al "Fuel Cell and Applications Thereof", veröffentlicht bei Ohmsha Ltd., Seite 66, 1981, verwiesen.

Aus US-PS 45 37 840 ist eine Brennstoffzelle bekannt, bei der man eine Polystyrolsulfonsäure als Elektrolyt verwendet. Diese Literatur wird in die vorliegende Offenbarung einbezogen.

Ein solcher organischer Polyelektrolyt absorbiert Wasser und quillt leicht an. Deshalb neigt der Polyelektrolyt bei dessen Verwendung in einer Brennstoffzelle dazu, von dem Wasser, das durch die Reaktion erzeugt wird, und das an der Brennstoffelektrode auftritt, und Wasser, das in die Zelle durch äußere Einflüsse eintritt, beeinflußt zu werden. Das Anquellen bedingt eine Erniedrigung der mechanischen Festigkeit, eine Verringerung der Dauerhaftigkeit und eine Erhöhung des inneren Widerstandes. Darüber hinaus neigt der Polyelektrolyt dazu, aufgelöst zu werden. In einem Brennelement (Brennstoffzelle) wird die Membran aus dem Elektrolyten mittels eines Rahmens gehalten, aber in einigen Fällen quillt er über den Rahmen hinaus und dringt aufgrund des Anquellens in die Elektrodenstellen ein. In anderen Fällen blättert die Membran aufgrund des Anquellens von den Elektroden ab.

Weiterhin sind folgende Probleme mit dem Elektrolyten verbunden. Verdampft Wasser aufgrund von Wärme oder dergleichen während der Verwendung des Elektrolyten in einer Brennstoffzelle, so werden im Inneren des Elektrolyten Blasen gebildet, und der Elektrolyt verliert seine Ionenleitfähigkeit, so daß die Brennstoffzelle aufhört zu arbeiten. Das bedeutet, daß der Elektrolyt bei hoher Temperatur eine schlechte Beständigkeit hat.

Die vorerwähnten Probleme sind äußerst nachteilig, wenn man eine solche Brennstoffzelle in ein Automobil einbaut.

Verwendet man ein Perfluorsulfonsäure-Polymer mit der Bezeichnung Nafion 117 (Handelsname von E.I. du Pont de Nemours & Co.) so wird dessen Wärmebeständigkeit gesichert.

Dieses Polymer hat jedoch den Nachteil, daß es teuer ist, und verwendet man Methanol als Brennstoff in einer Zelle, dann wird das Polymer von dem Methanol durchdrungen.

Eine Polymerzusammensetzung mit einer dreidimensionalen Struktur ist bekannt, bei der die dreidimensionale Struktur aus überbrückten Ketten eines ersten Polymers aufgebaut ist, und wobei ein zweites Polymer, ein teilvernetztes Polymer mittels der dreidimensionalen Struktur gehalten wird. Hierzu wird auf Kiyoshi Koyama et al "An Interpolymer Anionic Composite Reverse Osmosis Membrane Derived from Poly(vinyl Alcohol) and Poly(styrene Sulfonic Acid)" im Journal of Applied Polymer Science, Band 27 2783—2789 (1982) verwiesen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, wenigstens eines der vorerwähnten Probleme zu lösen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine billige Elektrolytmembran zur Verfügung zu stellen.

Zur Lösung dieser Probleme wird erfindungsgemäß eine Membran unter Verwendung eines organischen Polymers gebildet, dessen Skelett aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist. Mit anderen Worten heißt dies, daß Fluor in größtmöglichen Maße aus einem Polymer, welches das Membran bildet, entfernt wurde. Das heißt, daß man eine Elektrolytmembran aus einem kein Fluor enthaltenden Polymer bildet.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es zu vermeiden, daß die Elektrolytmembran mit Wasser anquillt und aufgelöst wird.

Zu diesem Zweck wird erfindungsgemäß eine Struktur verwendet, bei der ein dreidimensionaler Aufbau durch Vernetzen eines ersten Polymers, das gegenüber Wasser stabil ist, gebildet wird, und einem zweiten Polymer mit der Ionenaustauschfähigkeit für ein hydriertes Proton, wobei diese Struktur die Funktion hat, als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle zu wirken und durch eine dreidimensionale Struktur gehalten wird. Selbst wenn sich das zweite Polymer in Wasser aufquillt und löst, wird die dreidimensionale Struktur, die aus dem ersten Polymer gebildet wird, nicht deformiert, so daß sich die gesamte Elektrolytmembran selbst weder in Wasser löst noch darin quillt.

Die Elektrolytmembran gemäß der Erfindung kann ein poröses Trägerteil als Substrat haben. Dieses Trägerteil wird imprägniert, eingetaucht oder begossen mit einer Zusammensetzung (einer Flüssigkeit), die hergestellt wurde durch gleichmäßiges Vermischen des ersten Polymers und des zweiten Polymers, worauf anschließend die Zusammensetzung gehärtet wird. Dann wird das erste Polymer (durch Erwärmen) vernetzt unter Ausbildung einer Membran. In diesem Fall ist sowohl das erste als auch das zweite Polymer gleichmäßig in der Membran verteilt. Mit anderen Worten heißt dies, daß das erste Polymer gleichmäßig in das zweite Polymer eingedrungen ist. Wegen dieses gleichmäßigen Eindringens ist das zweite Polymer in seiner Bewegung durch den dreidimensionalen Aufbau, der aus dem ersten Polymer gebildet wird, begrenzt und löst sich nicht in Wasser und quillt auch nicht darin an. Daher hat die Elektrolytmembran eine verbesserte mechanische Festigkeit und Dauerhaftigkeit.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, einen Polyelektrolyten zur Verfügung zu stellen, der eine hohe Methanol-Abschirmungsfähigkeit hat.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Lösung dieser Aufgaben eine Struktur verwendet, bei welcher

eine dreidimensionale Struktur gebildet wird, indem man einen Polyvinylalkohol vernetzt und eine Polystyrolsulfonsäure durch die dreidimensionale Struktur gehalten wird. Diese dreidimensionale Struktur hat aufgrund der Maschengröße die Fähigkeit Methanol abzuschirmen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, die Haftung zwischen dem Polyelektrolyten und den Elektroden zu verbessern.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Lösung dieser Aufgabe ein Fluor-enthaltendes Ionenaustauschharz zwischen den Polyelektrolyten und jeder der Elektroden plaziert, und die gebildete Anordnung wird bei 100 bis 150°C heißverpreßt. Als Fluor-enthaltendes Ionenaustauschharz wird Nafion Solution 27, 470-4 (Handelsname, hergestellt von Aldrich Chemical Co.) in diesem Beispiel verwendet. Daß ein solches Harz eine ausgezeichnete Bindeschicht zwischen einem Polyelektrolyten und Elektroden für eine Brennstoffzelle wird, stellt eine neue Information dar, die man durch Untersuchungen der vorliegenden Erfinder erhält.

Als organischer Polyelektrolyt, der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können in geeigneter Weise Polystyrolsulfonsäuren verwendet werden. Beispiele hierfür sind Produkte, die man erhält durch Sulfonieren mit Schwefelsäure von Polymeren, wie Polyethylen, Acrylharzen, Methacrylharzen, Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren usw. Darüber hinaus können Perfluorsulfonsäure-Polymeren (Nafion) verwendet werden. Diese Polyelektrolyte können einzeln oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Wird eine Polystyrolsulfonsäure als organischer Polyelektrolyt verwendet, dann wird die Elektrolytmembran in folgender Weise hergestellt: Ein Polyvinylalkohol und die Polystyrolsulfonsäure, die zuvor gereinigt worden sind, werden in einer wäßrigen Ethanollösung aufgelöst. In diesem Fall ist der Grund, warum man ein Auflösen in einer wäßrigen Ethanollösung vornimmt, darin zu sehen, die Polymerkette zu erweitern, indem man die Oberflächenspannung der zu erhaltenen Lösung einstellt. Das Gewichtsverhältnis der Polystyrolsulfonsäure zu dem Polyvinylalkohol beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 3 und noch bevorzugter 2 : 3. Dann wird die wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol, der Polystyrolsulfonsäure und Ethanol in ausreichendem Maße in das Innere einer porösen Trägerteilchenmembran infiltriert, indem man diese Membran in die wäßrige Lösung eintaucht, oder indem man die wäßrige Lösung auf diese Membran gießt.

Die wäßrige Lösung wird in ausreichendem Maße in das Innere der Poren der porösen Trägerteilmembran infiltriert, indem man die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung durch Variieren des Mischverhältnisses mit Ethanol einstellt. Der Grund für das Infiltrieren in das Innere ist darin zu sehen, die poröse Trägerteilmembran für Wasser empfänglich zu machen, weil im allgemeinen eine als poröse Trägerteilmembran verwendete Membrane wasserabstoßend ist. Harze, wie Polypropylene, Polyethylene, Polyethylenfluoride usw. können in der porösen Trägerteilmembran verwendet werden. Es können poröse Trägerteilmembrane verwendet werden mit einem großen Bereich in Bezug auf den Porendurchmesser in der Größenordnung vom μm bis mm.

Die so mit der wäßrigen Lösung imprägnierte poröse Trägerteilmembran wird zur Entfernung von Wasser und Ethanol in der Membran 24 Stunden getrocknet. Durch ein solches mildes Trocknen kann die Ausbildung von Luftblasen in der porösen Trägerteilmembran vermieden werden. Dann wird die poröse Trägerteilmembran bei 110 bis 150°C während 1 bis 48 Stunden und vorzugsweise bei 110 bis 140°C während 1 bis 24 Stunden wärmebehandelt. Durch die Wärmebehandlung wird eine Vernetzungsreaktion der Polyvinylalkoholkomponente verursacht. Aufgrund der Vernetzungsreaktion wird die Polystyrolsulfonsäure, d. h. der organische Polyelektrolyt durch die Überbrückungsketten des Polymeralkohols gehalten. Das heißt, daß eine Membran, bei welcher der organische Polyelektrolyt in den Überbrückungsketten des Polymeralkohols, die eine dreidimensionale Netzwerkstruktur bilden, gehalten wird. Je höher die Temperatur und je länger die Reaktionszeit, umso schneller läuft die Vernetzungsreaktion ab. Die durch das Fortschreiten der Vernetzungsreaktion gebildete Membran ist hart und dicht. Die gemäß der Erfindung so erhaltene Elektrolytmembran ist in hohem Maße unlöslich und unterscheidet sich von den Eigenschaften der üblichen organischen Polyelektrolyten in dieser Hinsicht, wobei diese Polyelektrolyten des Standes der Technik sich in Wasser auflösen oder mit Wasser anquollen.

Nichtumgesetzter Polyvinylalkohol und Polystyrolsulfonsäure werden mittels einer Alkalibehandlung der vernetzten Elektrolytmembran durch Eintauchen in eine Natriumhydroxidlösung entfernt. Aufgrund der Alkalibehandlung wird die Ionenaustauschgruppe in der Elektrolytmembran eine $-\text{SO}_3-\text{Na}^+$ -Gruppe. Deshalb wird die Alkali-behandelte Elektrolytmembran in eine IN-wäßrige Salzsäurelösung getaucht, um die Ionenaustauschgruppe vom Na^+ -Typ in den H^+ -Typ auszutauschen. Auf diese Weise erhält man eine Polystyrolsulfonsäure-Polyvinylalkohol-Membran (nachfolgend als PSSA-PVA-Membran bezeichnet) mit Ionenaustauschfähigkeit. Diese PSSA-PVA-Membran wird in reinem Wasser gelagert.

Nachfolgend werden die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Elektroden erläutert.

Eine Brennstoffelektrode setzt sich aus einer wasserabweisenden Schicht und einer katalytischen Schicht zusammen. Die wasserabweisende Schicht besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffteilchen, die mittels einem Polytetrafluorkohlenstoff zusammengehalten werden. Ein netzförmiges, stromsammelndes Material wird in das Innere der wasserabstoßenden Schicht eingebettet oder mittels Druck eingebunden. Die wasserabstoßende Schicht besteht aus einem elektrisch-leitfähigem porösen Material mit einer hohen Wasserabstoffs-Fähigkeit und wird erhalten durch Infiltrieren oder Dispergieren eines wasserabstoßenden Harzes in ein elektrisch-leitfähiges poröses Material oder feine Teilchen, die keinen Katalysator tragen, und Durchführen einer Wärmebehandlung. Die hohe Wasserabstoffs-Fähigkeit kann man erzielen, indem man Wasserabstoffs-Verbesserer, wie ein wasserabstoßendes Harz, Wachs, Graphitfluoridpulver oder dergleichen zugibt.

In der Katalysatorschicht der Brennstoffelektrode wird ein Platin-Ruthenium-Legierungskatalysator, getragen von Kohlenstoffteilchen, dispergiert. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorschicht umfaßt das Infiltrieren oder Dispergieren eines wasserlöslichen Harzes in ein elektrisch-leitfähiges poröses Material oder feines Pulver, welches den Katalysator trägt, und Durchführen einer Wärmebehandlung zur Bildung der Katalysatorschicht, welches ein semi-wasserabstoßendes poröses Material ist.

Ein anderes Verfahren zum Herstellen der Katalysatorschicht umfaßt das Vermischen von feinen Teilchen, die den Katalysator tragen, mit feinen Teilchen, die keinen Katalysator tragen, und die in hohem Maße wasserabstoßend gemacht worden sind durch Zugabe eines wasserabstoßend machenden Harzes unter Ausbildung einer semi-wasserabstoßenden Schicht.

Die vorerwähnte Katalysatorschicht und die wasserabstoßende Schicht werden zusammengebracht durch Preßverformen oder Heißpreßverformen unter Ausbildung der Brennstoffelektrode. Als wasserabstoßendes Harz kann Polytetrafluorethylen (nachfolgend als PTFE bezeichnet) usw. verwendet werden. Als das vorerwähnte elektrisch-leitfähige poröse Material können gesinterte Metallplatten und Produkte, die man erhält durch Binden von Ruß, Titankarbid usw. mit einem Binder, verwendet werden. Hinsichtlich der Menge des wasserabstoßenden Harzes in der Katalysatorschicht, und wenn das elektrisch-leitfähige, poröse Material sich aus PTFE und Kohlenstoff zusammensetzt, beträgt das Gewichtsverhältnis von PTFE zu Kohlenstoff vorzugsweise 8 : 2 bis 2 : 8 und noch bevorzugter 3 : 7. Im idealen Falle ist die wasserabstoßende Schicht vollständig wasserabstoßend und weist eine hohe Gasdurchlässigkeit auf. Im Falle einer Kombination aus PTFE und Ruß beträgt das Gewichtsverhältnis von PTFE zu Ruß in geeigneter Weise 6 : 4.

Andererseits erhält man eine Oxidationsmittelelektrode durch Agglomeration von Kohlenstoffteilchen, die eine Platin-Katalysator tragen mit PTFE unter Ausbildung eines porösen Materials.

Verwendet man eine Elektrodenstruktur unter Anwendung einer Brennstoffelektrode, die sich aus der vorerwähnten Katalysatorschicht und der wasserabstoßenden Schicht zusammensetzt, findet folgendes statt: Beispielsweise passiert bei einer Brennstoffelektrode, bei der Methanol als Brennstoff verwendet wird, Methanol durch die wasserabstoßende Schicht in Form von Dampf und dann durch den wasserabstoßenden Teil der Katalysatorschicht und löst sich in einer Elektrolyselösung, in welcher die Katalysatoren vorliegen. Das Methanol wird an dem Katalysator in der Nähe des Methanols oxidiert, und das so erzeugte Kohlendioxidgas löst sich in der Elektrolyselösung auf. Die wasserabstoßenden Poren und die hydrophilen Poren in der Katalysatorschicht sind sehr fein und miteinander verbunden. Deshalb verdampft das gelöste Kohlendioxidgas in die wasserabstoßenden Poren bevor Luftblasen durch eine Übersättigung der Elektrolytlösung mit dem gelösten Gas gebildet werden. Dann erreicht das Kohlendioxidgas das Ende der Elektrode mittels eines Kurs entgegengesetzt dem Methanol. An dem Ende wird das Kohlendioxidgas als Blasen in Wasser freigegeben.

Wird die vorerwähnte Elektrolytmembran (bei welcher der organische Polyelektrolyt in den Überbrückungsketten des Polymeralkohols, der ein dreidimensionales Netzwerk bildet, gehalten wird) zwischen der vorerwähnten Brennstoffelektrode und der Oxidationsmittelelektrode gehalten, und die Membran und die Elektroden werden vereint, dann wird eine Lösung eines Fluor-enthaltenden Ionenaustauschharzes, wie Nafion-Lösung (Handelsname, hergestellt von Aldrich Chemical Co.) zuvor auf die Elektrolytmembranseite jeder der Brennstoffelektroden und der Oxidationsmittelelektrode unter Ausbildung eines Überzugsfilms aufgebracht.

Andererseits wird die vorerwähnte PSSA-PVA-Membran, die in reinem Wasser gelagert wird, zwischen der Brennstoffelektrode und der Oxidationsmittelelektrode gehalten, und die gebildete Anordnung wird in eine Heißpreßvorrichtung gegeben und bei 60 bis 100°C und 0 kg/cm² gegeben und zur Entfernung des in der PSSA-PVA-Membran vorhandenen Wassers verpreßt. Dann wird die Anordnung aus der ausreichend getrockneten PSSA-PVA-Membran und den Elektroden bei 100 bis 150°C und 216 bis 250 kg/cm² während etwa 30 Minuten zum Verbinden der Membran und der Elektroden heißverpreßt. Die so behandelte Anordnung wird ausreichend gekühlt unter Erhalt einer Brennstoffzelle.

Dann wird die gemäß der Erfindung verwendete Brennstoffelektrode zusammen mit dem Fluor-enthaltenden Ionenaustauschharz mit hoher Methanollöslichkeit in die Nähe der Katalysatorschicht der Brennstoffelektrode gebracht. Deshalb wird an der Ionenaustauschharzseite die Reaktivität der Brennstoffelektrode nicht verschlechtert.

In der erfundungsgemäßen Brennstoffzelle kann beispielsweise Methanol oder Wasserstoffgas als Brennstoff verwendet werden. Wird Methanol als Brennstoff verwendet, dann wird eine wäßrige Methanollösung zu der Brennstoffelektrode gegeben. Wird Wasserstoffgas als Brennstoff verwendet, dann wird vorzugsweise der Wassergehalt der Elektrolytmembran auf einem geeigneten Gehalt gehalten, indem man Wasserdampf in wenigstens ein Gas, welches einer der Elektroden zugeführt wird, inkorporiert, weil die Elektrolytmembran zu Beginn der Zufuhr des Wasserstoffgases trocken ist.

Diese und weitere Ziele und technische Vorteile der vorliegenden Erfindung werden leichter verständlich anhand der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten beispielhaften Ausführungsformen der Erfindung im Zusammenhang mit den anliegenden Zeichnungen.

Fig. 1 ist eine graphische Darstellung und zeigt die Output-Spannungs-Stromdichte-Charakteristika eines Elektrolytmembran-Elektroden vereinten Produktes als ein Beispiel und das eines Vergleichsbeispiels, die erhalten wurden unter Verwendung von Methanol als Brennstoff.

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung und zeigt die Output-Spannungs-Stromdichte-Charakteristika eines Elektrolytmembran-Elektroden verbundenen Produktes des Beispiels und eines Vergleichsbeispiels bei Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff.

Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm und zeigt den Aufbau einer Vorrichtung zum Messen des Grades der Methanol-Permeation.

Fig. 4 ist eine vergrößerte Ansicht der in **Fig. 3** gezeigten Meßzelle.

Fig. 5 ist eine grafische Darstellung und zeigt die Beziehungen zwischen dem Grad der Methanol-Permeation und der Konzentration einer wäßrige Methanolösung, die für eine Elektrolytmembran bestimmt sind für ein Beispiel und für ein Vergleichsbeispiel.

Fig. 6 ist ein schematisches Diagramm und zeigt den Aufbau einer Brennstoffzelle eines Beispiels.

Fig. 7 ist ein schematisches Diagramm und zeigt die Struktur einer Brennstoffzelle eines weiteren Beispiels, und

Fig. 8 ist ein schematisches Diagramm und zeigt den Aufbau einer noch weiteren Brennstoffzelle.

Beispiele

Herstellung einer Elektrolytmembran Herstellung von Polystyrolsulfonsäure

5

Natriumbromid, das als Verunreinigung in einem Natrium-Polystyrolsulfonat (POLY NaSS 50, Handelsname, hergestellt von Tosoh Ltd.) vorhanden war, wurde in folgender Weise entfernt: Das Natrium-Polystyrolsulfonat wurde durch Zugabe von Aceton ausgefällt und der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt, wodurch das in dem Filtrat enthaltene Natriumbromid entfernt wurde. Der Grund für das Entfernen des Natriumbromid ist der, daß Br⁻-Ionen einen unerwünschten Einfluß auf das später bei der Wärmebehandlung durchgeführte Vernetzen haben. Das als Niederschlag erhaltene Polystyrolsulfonat wurde mehrere Male mit Aceton gewaschen. Dann wurde das so gewaschene Natrium-Polystyrolsulfonat in reinem Wasser gelöst, und die Natriumionen wurden mittels eines Ionenaustauschharzes gegen Wasserstoffionen ausgetauscht. Die wäßrige Lösung der Polystyrolsulfonsäure, wie sie durch den Ionenaustausch gebildet wurde, wurde getrocknet, wobei das Polymer als Feststoff ausfiel. Auf diese Weise wurde eine Polystyrolsulfonsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 000 oder mehr erhalten.

10

15

Herstellung eines Polyvinylalkohols

20

Ein Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 bis 99 Mol-% wurde in reinem Wasser gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Der ausgefällte Polyvinylalkohol wurde mehrere Male mit Methanol gewaschen. Dann wurde der Polyvinylalkohol zur Entfernung des Methanols getrocknet. Man erhielt auf diese Weise einen Polyvinylalkohol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1.700 oder mehr.

25

Herstellen einer PSSA-PVA-Membran

30

35

Der wie vorstehend gereinigte Polyvinylalkohol und die, wie vorstehend beschrieben, erhaltene Polystyrolsulfonsäure wurden in einer wäßrigen ethanolischen Lösung gelöst. Ein Nylonnetz mit einer Dicke von 160 µm und einem Öffnungsgrad von 50% und einer Maschengröße von 160 µm × 160 µm (No. NY1160HC, hergestellt von ZBF Co.) wurde ausreichend in die wäßrige Lösung des Polyvinylalkohols, der Polystyrolsulfonsäure und von Ethanol eingetaucht und zwischen ein Paar Walzen, die in einem vorbestimmten Abstand voneinander plaziert waren, geschickt unter Einstellen der Dicke der eingetauchten Membran auf 190 µm. Die eingetauchte Membran wurde dann 24 Stunden zum Entfernen des darin enthaltenen Ethanols und Wasser getrocknet. Die so getrocknete, eingetrocknete Membran wurde 24 Stunden bei 120°C zum Vernetzen wärmebehandelt.

Die eingetauchte Membran wurde nach dem Vernetzen in eine 1N-Natriumhydroxid-Lösung während 24 Stunden eingetaucht, und dadurch wurde nichtumgesetzter Polyvinylalkohol und nichtumgesetzte Polystyrolsulfonsäure entfernt. Dann wurde die eingetauchte Membran in eine 1N-wäßrige Salzsäurelösung während 24 Stunden getaucht unter Austausch der Ionenaustauschgruppe vom Na⁺-Typ in den H⁺-Typ. Auf diese Weise wurde eine PSSA-PVA-Membran mit einer Ionenaustauschfähigkeit erhalten. Die PSSA-PVA-Membran wurde in reinem Wasser gelagert.

40

Herstellung von Elektroden

45

50

Ein Kupfernetz wurde als ein hochelektrolytisch-leitfähiges Material zum Stromsammeln zu einer Platte aus PTFE und Ruß im Verhältnis von 6 : 4 unter Ausbildung einer wasserabstoßenden Schicht preßverbunden. Andererseits wurde eine Katalysatorschicht aus einem halb-wasserabstoßenden porösen Material hergestellt, indem man mit einem wasserabstoßenden Binder ein elektrisch-leitfähiges Pulver, das einen binären Katalysator aus Platin und Ruthenium in Mengen von 2 mg bzw. 1 mg pro Flächeneinheit (cm²) trug, gebildet. Die Katalysatorschicht wurde mit der vorerwähnten wasserabstoßenden Schicht unter Ausbildung einer Brennstoffelektrode preßgeformt.

Weiterhin wurde eine Oxidationsmittelelektrode in porösem Zustand durch Agglomeration von Kohlenstoffteilchen, auf denen ein Platinkatalysator aufgebracht war, mit PTFE gebildet.

55

Verfahren zum Verbinden der Elektrolytmembran und der Elektroden

60

65

Die vorerwähnte PSSA-PVA-Membran, d. h. die Elektrolytmembran gemäß der vorliegenden Erfindung, wurde in folgender Weise mit den obigen Elektroden vereint.

Nafion-Lösung 27, 470-4 (Handelsname, hergestellt von Aldrich Chemical Co.), eine Lösung aus einem Fluorhaltigen Ionenaustauschharz, wurde auf jede Elektrode in einer Menge von 1 bis 5 cm³/36 cm² (die Elektrodenfläche) aufgetragen und bei Raumtemperatur getrocknet. Der so gebildete Überzugsfilm wurden bei 130°C wärmebehandelt.

Die nach den oben erwähnten Behandlungen erhaltene PSSA-PVA-Membran und Elektroden mit den darauf ausgebildeten Nafion-Film wurden in eine Heißpreßvorrichtung eingegeben, und das Wasser, das in der PSSA-PVA-Membran enthalten war, wurde bei einem Preßdruck von 0 kg/cm² unter Erhitzen der Preßform auf 60°C entfernt. Dann wurde die Anordnung aus der ausreichend getrockneten PSSA-PVA-Membran und den Elektroden bei 130°C und 230 kg/cm² während 30 Minuten heißverpreßt. Anschließend wurde die so behandelte Anordnung eine ausreichende Zeit, z. B. etwa 12 Stunden, gekühlt unter Erhalt einer erfundsgemäßen Brenn-

DE 42 43 600 A1

stoffzelle.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich zwischen dem verbundenen Zustand, erhalten für die Brennstoffzellen gemäß dem vorliegenden Beispiel und mit Brennstoffzellen eines Vergleichsbeispiels, die erhalten wurden, ohne daß man eine Nafion-Lösung auf die Elektroden aufbrachte.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 42 43 600 A1

Tabelle 1

	Elektrode	Prßdruck (kg/cm ²)	Temperatur (°C)	Preßzeit	Ergebnis Nach dem Verpressen	Nach 1 Tag	Nach 2 Tage	Nach 3 Tage	Nach 4 Tage
Beispiel									
Los 1	Beschichtet mit Nafion	210–216	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Falten am Ende				Unverändert
Los 2	Beschichtet mit Nafion	216–228	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Falten am Ende (etwas)	Unverändert			
Los 3	Beschichtet mit Nafion	216–228	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Gut				
Vergleichs-Beispiel									
Los 1	Keine Beschichtung	216–228	125–130	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Bog sich etwas am Ende auf				Unverändert
Los 2	Keine Beschichtung	216–239	130–136	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Halbgeschält				Abschärlung a. d. gesamten Oberfl. mit Ausnahme e. Teils d. Oberfl.
Los 3	Keine Beschichtung	216–239	130–136	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Abgeschält an beiden Enden (etwas)				Völlig abgeschält
Los 4	Keine Beschichtung	216–239	130–136	600 Sek. 3 mal (30 Min)	Schälte sich am oberen Teil ab				Sehr erheb- liche Abschärlung

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die verbundenen Produkte aus Elektrode-Elektrolytmembran-Elektrode gemäß dem vorliegenden Beispiel gegenüber dem Vergleichsbeispiel eine überlegen Haftung haben.

Jede der **Fig. 1** und **Fig. 2** zeigt eine Output-Spannungs-Stromdichte-Kurve des vereinten Produktes des Beispiels (Los Nr. 3) und von einem vereinten Produkt eines Vergleichsbeispiels, das erhalten wurde unter Verwendung einer Membran aus Nafion allein als Elektrolytmembran. Methanol wurde als Brennstoff für die Brennstoffzelle, die in **Fig. 1** gezeigt wird, verwendet, und Wasserstoff wurde als Brennstoff für die in **Fig. 2** gezeigte Brennstoffzelle verwendet. Aus den Output-Spannungs-Stromdichte-Kurven von **Fig. 1** und **Fig. 2** wird ersichtlich, daß bei der gleichen Spannung das vereinte Produkt des Beispiels eine viel höhere Stromdichte ergibt als das vereinte Produkt des Vergleichsbeispiels.

Bei der Elektrolytmembran des Beispiels wird der organische Polyelektrolyt in dem Netzwerk einer dreidimensionalen Struktur, die sich aus den überbrückten Ketten des polymeren Alkohols ergeben, gehalten. Deshalb ist die Elektrolytmembran fest und weist eine hohe mechanische Festigkeit und gute Selbsttragfähigkeiten auf. Da die Elektrolytmembran nicht mit Wasser verdünnt ist, hat eine Brennstoffzelle des Beispiels unter Verwendung der Elektrolytmembran eine hervorragende Dauerhaftigkeit.

Weiterhin schälen sich bei der Brennstoffzelle des Beispiels die Elektrolytmembran und die Elektroden nicht leicht voneinander ab.

Die Brennstoffzelle des Beispiels kann bei hohen Temperaturen von bis zu etwa 150°C verwendet werden.

Der spezifische Widerstand des in der Brennstoffzelle des Beispiels verwendeten organischen Polyelektrolyten kann auf 1 bis 2 Ohm · cm eingestellt werden, was viel niedriger ist als der spezifische Widerstand (7 Ohm · cm) des üblichen Materials Nafion 117 (Handelsname, hergestellt von E.I. du Pont de Nemours & Co.). Die Stromdichte des organischen Polyelektrolyten ist höher als bei einem üblichen Material Nafion 117 (Handelsname, hergestellt von E.I. du Pont de Nemours & Co.).

Weiterhin wurde ein Methanol-Permeationstest mit der Elektrolytmembran des Beispiels in nachfolgender Weise durchgeführt. **Fig. 3** ist eine schematische Darstellung und zeigt den Aufbau einer Vorrichtung zum Messen des Grades der Methanol-Permeation. 1 zeigt einen Behälter, enthaltend eine wäßrige Methanolösung, der an einer hohen Position plaziert ist, um das Niveau der Lösung konstant zu halten. 2 zeigt eine Meßzelle 2, in welcher die Methanol-Permeabilität gemessen wird, und die sich an einer niedrigeren Position als der Behälter 1, der die wäßrige Methanolösung enthält, befindet. 3 zeigt eine Falle zum Kühlen und Kondensieren von Stickstoffgas, Methanol und Wasser, die aus der Meßzelle 2 abgegeben werden. 4 ist ein integrierter Fließmesser zum Messen der integrierten Menge des abgegebenen Stickstoffgases.

Fig. 4 ist eine vergrößerte Ansicht der in **Fig. 3** gezeigten Meßzelle. 11 zeigt die Elektrolytmembran des Beispiels. Die Membran 11 ist in die Meßzelle 2 Sandwich-artig zwischen 1 mm-Maschen FEP-Netzen 121 und 122, hergestellt aus einem Ethylenfluorid-Propylen-Copolymer, eingebettet. Die Meßzelle 2 hat an einer Seite einen Einlaß 5 zur Aufnahme von Methanol und Wasser und einen Auslaß 6 zur Abgabe des aufgenommenen Methanols und Wasser. Methanol und Wasser werden in die Meßzelle 2 durch den Einlaß 5 durch die FEP-Membran 121, die in Kontakt mit einer Seite der Membran 11 ist, eingeführt und dann durch den Auslaß 6 abgegeben.

Andererseits hat die Meßzelle auf der anderen Seite einen Einlaß für die Aufnahme von Stickstoffgas und einen Auslaß 8 für die Abgabe von Stickstoffgas, Methanol und Wasser. Stickstoffgas, das durch den Einlaß 7 eingeführt wird, passiert durch das FEP-Netz 122 und wird durch den Auslaß 8 abgegeben. Im FEP-Netz 122 vereint sich das Stickstoffgas mit Methanol und Wasser, die durch die Membran 11 penetriert sind, und sie werden durch den Auslaß 8 abgegeben.

Bei Anwendung der Vorrichtung gemäß **Fig. 3** und **Fig. 4** wurde der Grad der Methanol-Permeation für die Elektrolytmembran 11 des Beispiels und für eine übliche Nafion 117-Membran gemessen. **Fig. 5** ist eine grafische Darstellung der Beziehung zwischen dem Grad der Methanol-Permeation und der Konzentration der wäßrigen Methanolösung. In **Fig. 5** gibt PSSA-PVA die Membran 11 des Beispiels an.

Aus dieser grafischen Darstellung ist ersichtlich, daß dann, wenn man eine wäßrige Methanolösung mit einer Konzentration von weniger als 50 Gew.-% verwendet, die Membran 11 des Beispiels eine ausgezeichnete Methanol-Ausschließungs-Fähigkeit hat.

Weiterhin wird die Ionenaustauschfähigkeit der Membran des Beispiels untersucht. Da man die Ionenaustauschfähigkeit der Membran 11 bewerten kann, indem man den elektrischen Widerstand der Membran 11 mißt, wird der elektrische Widerstand der Membran 11, erhalten nach der vorerwähnten Methode, nach einer Vier-Sonden-Technik gemessen. Der elektrische Widerstand betrug 0,68 Ohm · cm². Zum Vergleich wurde der elektrische Widerstand einer Nafion 117-Membran unter den gleichen Bedingungen gemessen, und er betrug 1,52 Ohm · cm². Daraus wird ersichtlich, daß die Elektrolytmembran 11 des Beispiels eine ausgezeichnete Ionenaustauschfähigkeit hat.

Da die Elektrolytmembran des Beispiels eine ausgezeichnete Methanol-Ausschließungs-Fähigkeit hat, und darüber hinaus auch hervorragende Ionenaustauschfähigkeiten als Ionenaustauschmembran aufweist, kann sie als Elektrolytmembran zum Verhindern der Permeation von Methanol in einer Methanolbrennstoffzelle verwendet werden.

Weiterhin kann man unter Verwendung der Membran eine Methanol-Brennstoffzelle herstellen, die insgesamt eine kleine Größe hat.

Fig. 6 bis **8** zeigen Beispiele von Brennstoffzellen, die mit der Elektrolytmembran des Beispiels ausgerüstet sind. In der in **Fig. 6** gezeigten Zelle sind eine Brennstoffelektrode 14 und eine Oxidationsmittelelektrode 15 auf beiden Seiten der Membran 11 plaziert. Der Raum zwischen der Membran 11 und jeder der Elektroden ist mit einer Elektrolytolösung 13 gefüllt. In **Fig. 6** zeigt das Symbol 101 eine Pumpe, mit der das Oxidationsmittel (Luft) in Kreislauf geführt wird, 102 ist ein poröser Träger, 103 bedeutet eine Pumpe zur Kreislaufführung von Brennstoff (eine wäßrige Methanolösung) und 105 bedeutet einen äußeren Widerstand. Weitere bekannte, in der Brennstoffzelle vorhandene Merkmale sind in **Fig. 6** fortgelassen.

Zum Unterschied bei einer üblichen Nafion 117-Membran ist die Membran 11 des Beispiels nicht flexibel. Deshalb hat die Grenzoberfläche zwischen der Membran 11 und der Brennstoffelektrode 14 oder der Oxidationsmittelelektrode 15 keine dreidimensionale Struktur zum Unterschied zu der Grenzoberfläche zwischen der üblichen Nafion 117-Membran und den Elektroden 14 und 15. Das heißt, daß die Membran 11 nicht dicht mit den Elektroden 14 oder 15 verbunden ist. Infolgedessen findet bei einer solchen Elektoden-Elektrolyt-Anordnung kein ausreichender Ionenaustausch statt. Deshalb wird, wie vorher angegeben, der Raum zwischen der Methanol-ausschließenden Membran 11 und jeder der Elektroden mit der Elektrolyselösung 13 gefüllt.

Die Brennstoffzelle gemäß Fig. 7 hat folgenden Aufbau: Ein Anolyte 16 aus einer gemischten wäßrigen Lösung aus Methanol und Schwefelsäure wird auf einer Seite der Elektrolytmembran 11 zugegeben, und eine Brennstoffelektrode 14 wird in den Analyten 16 gegeben. Andererseits befindet sich eine Oxidationsmittelelektrode 15 auf der anderen Seite der Membran 11 mit einer Elektrolyselösung 13, die sich zwischen der Membran 11 und der Elektrode 15 befindet.

Fig. 8 zeigt den Aufbau einer Brennstoffzelle, die mit einem Membran-Elektroden-Verbund ausgerüstet ist, wobei der Verbund dadurch gebildet wird, daß man eine Nafionschicht 107 zwischen die Elektrolytmembran 11 und jede der Elektroden 14 und 15 bringt, und dadurch die Membran 11 und die Elektroden 14 und 15 miteinander verbindet. Die gleichen Teile wie in Fig. 6 werden mit den gleichen Symbolen angegeben, so daß eine nochmalige Beschreibung entfallen kann.

Wird die Nafion-Schicht 107 derart zwischen die Membran 11 und jede der Elektroden 14 und 15 plaziert, dann findet ein ausreichender Ionenaustausch, d. h. eine ausreichende Leitung von hydratisierten Protonen zwischen jeder der Elektroden und der Elektrolytmembran statt.

Zwar wird Methanol als Brennstoff in den vorerwähnten Brennstoffzellen verwendet, jedoch kann die Elektrolytmembran des Beispiels auch in Brennstoffzellen anderer Art, bei denen Hydrazin, Phosphorsäure usw. verwendet wird, verwendet werden.

Die japanische Patentanmeldung Nr. 3-3 42 554, angemeldet am 25. Dezember 1991 und Nr. 4-1 67 124, angemeldet am 25. Juni 1992, werden in die Offenbarung einbezogen.

Patentansprüche

1. Elektrolytmembran (11) für eine Brennstoffzelle, umfassend eine dreidimensionale Struktur, aufgebaut aus Überbrückungsketten eines gegenüber Wasser stabilen Polymers und einen Polyelektrylen, wobei die dreidimensionale Struktur und der Elektrolyt im wesentlichen gleichmäßig in der Membran verteilt sind. 30
2. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, umfassend weiterhin einen porösen Trägerteil (102), welcher die dreidimensionale Struktur und den Elektrolyten trägt. 35
3. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, in welcher sowohl das die dreidimensionale Struktur bildende Polymer und das Polymer, welches den Elektrolyten bildet, Polymere sind, die kein Fluor enthalten. 40
4. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 3, wobei das Polymer, welches die dreidimensionale Struktur ergibt, ein polymerer Alkohol ist, und das Polymer, welches den Elektrolyten darstellt, wenigstens ein Polymer, ausgewählt aus sulfonierten Produkten von Polystyrolen, Polyethylen, Acrylharzen, Methacrylharzen, Styrolbutadien-Copolymeren, Styroldivinylbenzol-Copolymeren und Ethylenvinylalkohol-Copolymeren ist. 45
5. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 1, bei welcher das Polymer, welches die dreidimensionale Struktur ergibt, ein polymerer Alkohol ist, und das Polymer, welches den Elektrolyten bildet, ein sulfonierte Produkt eines fluorhaltigen Polymers ist. 50
6. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 5, bei welcher das sulfonierte Produkt eines fluorhaltigen Polymers ein Perfluorsulfonsäure-Polymer ist. 55
7. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 4, bei welcher der polymere Alkohol ein Polyvinylalkohol ist, und das Polymer, welches den Elektrolyten ergibt, eine Polystyrolsulfonsäure ist. 60
8. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 7, in welcher das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Polystyrolsulfonsäure 1 : 1 bis 3 : 1 beträgt. 65
9. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 7, in welcher das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Polystyrolsulfonsäure 3 : 2 beträgt. 70
10. Elektrolytmembran gemäß Anspruch 7, in welcher des Durchschnittsmolekulargewicht des Polyvinylalkohols 1 700 oder mehr beträgt, und das Durchschnittsmolekulargewicht der Polystyrolsulfonsäure 100 000 oder mehr beträgt. 75
11. Verfahren zum Herstellen einer Elektrolytmembran (11) für eine Brennstoffzelle, umfassend die Schritte: Imprägnieren eines porösen Trägerteils (102) mit einer Zusammensetzung, bestehend aus einem ersten gegenüber Wasser stabilen Polymer und einem zweiten Polymer, das als Elektrolyt für eine Brennstoffzelle dient, und Vernetzen des ersten Polymers. 80
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem das erste Polymer Polyvinylalkohol und das zweite Polymer Polystyrolsulfonsäure ist. 85
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem das Vernetzen des Polyvinylalkohls durch Erhitzen durchgeführt wird. 90
14. Elektrolytmembran (11) für eine Brennstoffzelle hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11. 95
15. Brennstoffzelle, umfassend:
Eine Oxidationsmittelelektrode (15),
eine Brennstoffelektrode (14) und
eine Elektrolytmembran (11) aus einer dreidimensionalen Struktur aufgebaut aus überbrückten Ketten eines ersten Polymers, das gegenüber Wasser stabil ist, und einem Polyelektryten, wobei die dreidimensio-

DE 42 43 600 A1

nale Struktur und der Elektrolyt im wesentlichen gleichmäßig in der Membran verteilt sind.

16. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 15, umfassend weiterhin ein fluorhaltiges Ionenaustauschharz (107), wobei das Harz zwischen der Elektrolytmembran und jede der Elektroden plaziert ist.

17. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 16, in welcher das erste als Elektrolytmembran verwendete Polymer ein Polyvinylalkohol ist, und das den Elektrolyten bildende Polymer eine Polystyrolsulfonsäure ist.

18. Verfahren zum Verbinden einer Elektrolytmembran und Elektroden miteinander in einer Brennstoffzelle, umfassend die Schritte:

Plazieren eines fluorhaltigen Ionenaustauschharzes (107) zwischen die Elektrolytmembran (11) und jeder der Elektroden (14 und 15) und

Heißverpressen der Membran und der Elektroden.

19. Ein Elektrolyt-Elektroden-Verbundprodukt, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 18.

20. Verfahren zum Herstellen von Brennstoffzellen, umfassend die Schritte:

Ausbilden eines fluorhaltigen Ionenaustauschharzfilmes (107) auf wenigstens einer Oberfläche einer Brennstoffelektrode (14) unter Erhalt eines ersten Gegenstandes,

Ausbilden des gleichen fluorhaltigen Ionenaustauschharzfilms (107) wie oben, auf wenigstens einer Oberfläche einer Oxidationsmittelelektrode (15) unter Erhalt eines zweiten Gegenstandes,

Imprägnieren eines porösen Trägerteils (102) mit einer Zusammensetzung, umfassend ein erstes gegenüber Wasser stabiles Polymer und ein zweites Polymer, das als Elektrolyt für eine Brennstoffzelle dient, und Vernetzen des ersten Polymers unter Ausbildung einer Elektrolytmembran (11) und

Plazieren der Elektrolytmembran (11) zwischen die Oberflächen des ersten und des zweiten Gegenstandes, auf den die fluorhaltigen Ionenaustauschharzfilme ausgebildet worden sind und Heißverpressen der vorgenannten drei Komponenten.

25

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

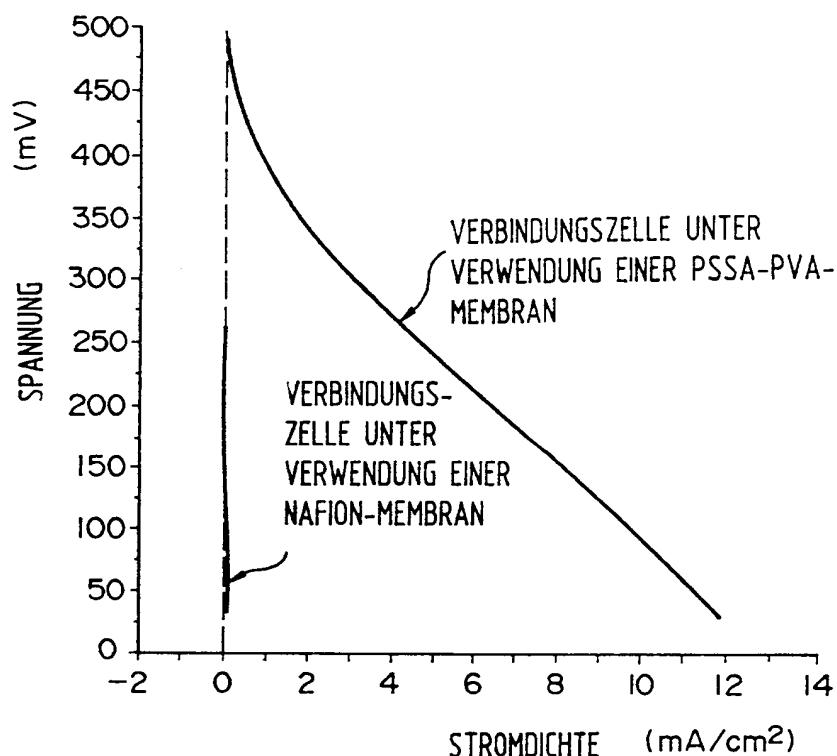


FIG. 2

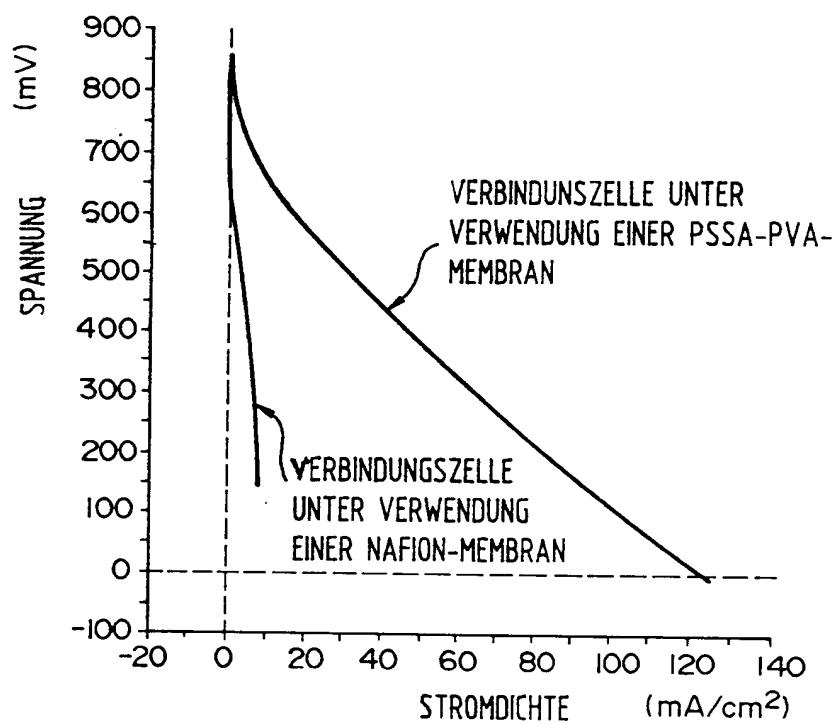


FIG. 3

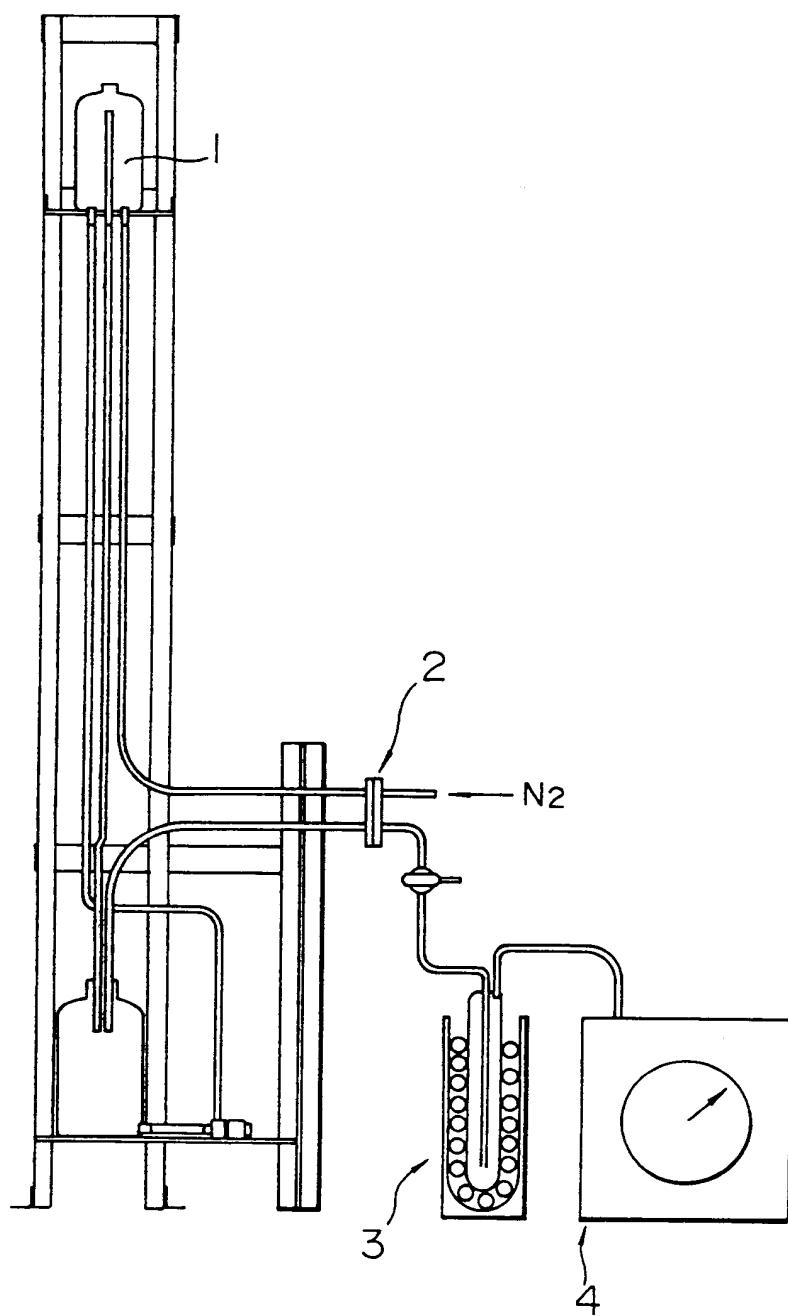


FIG. 4

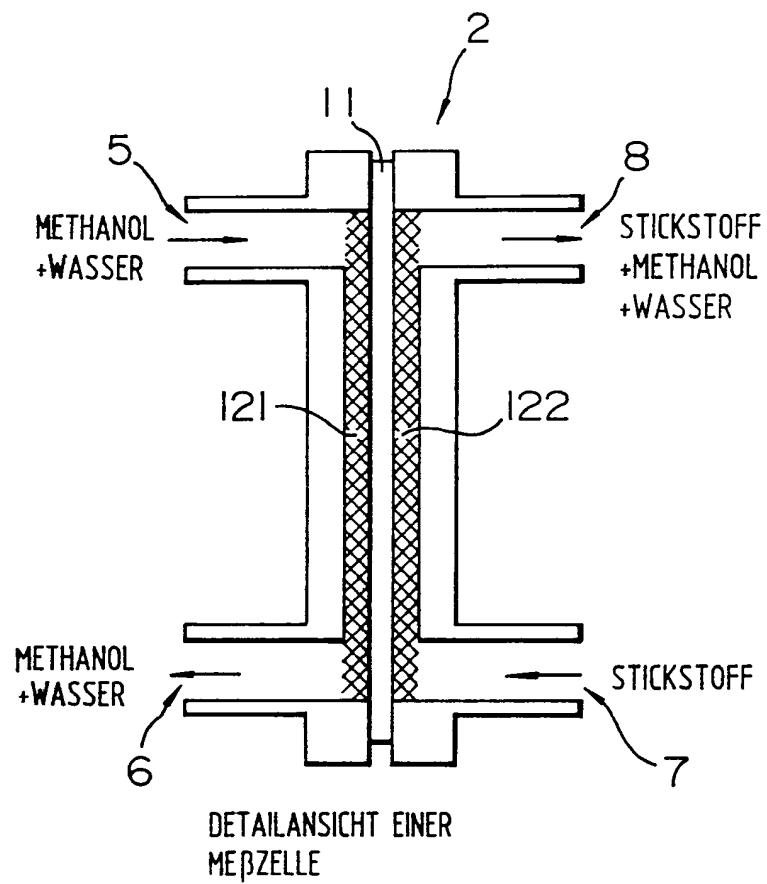
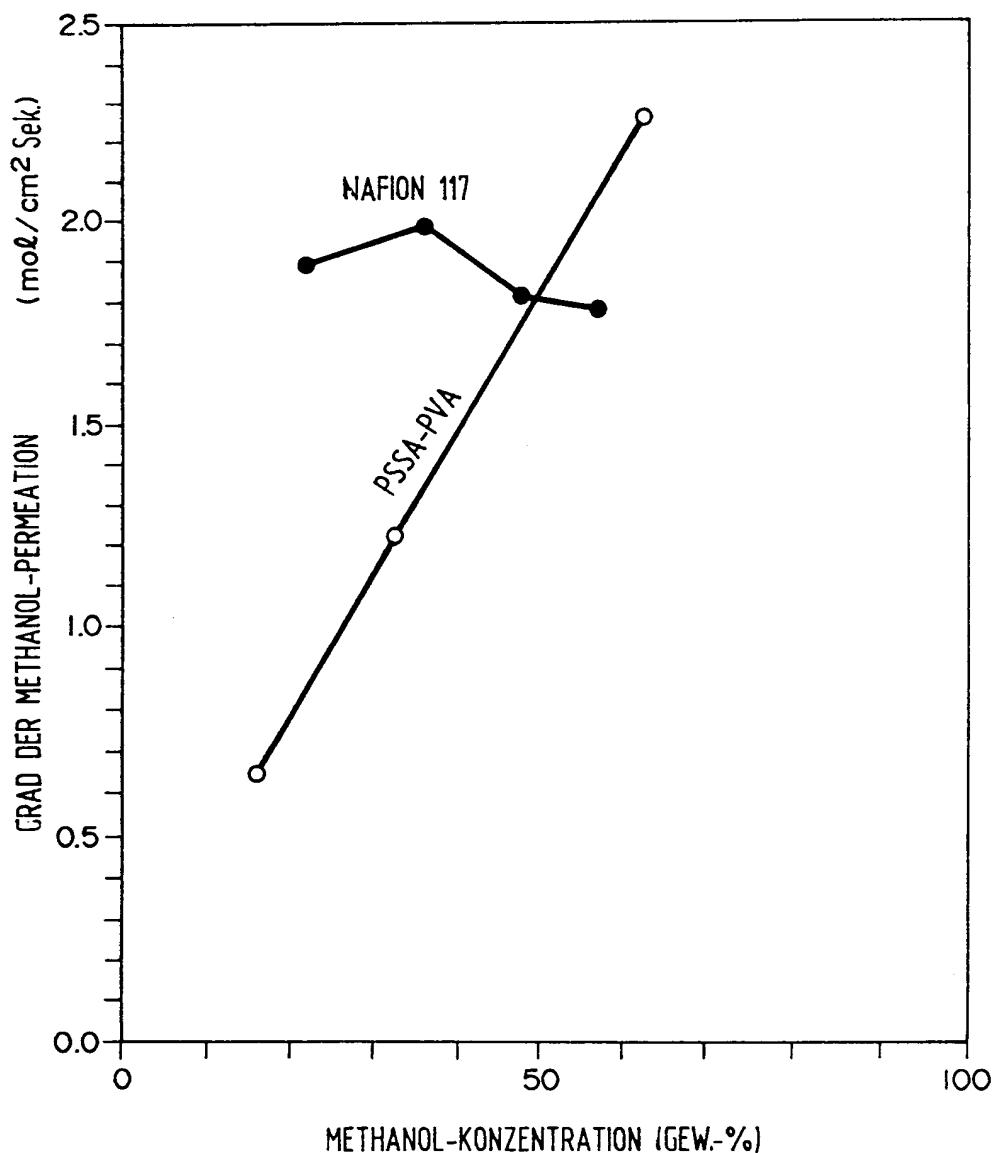


FIG. 5



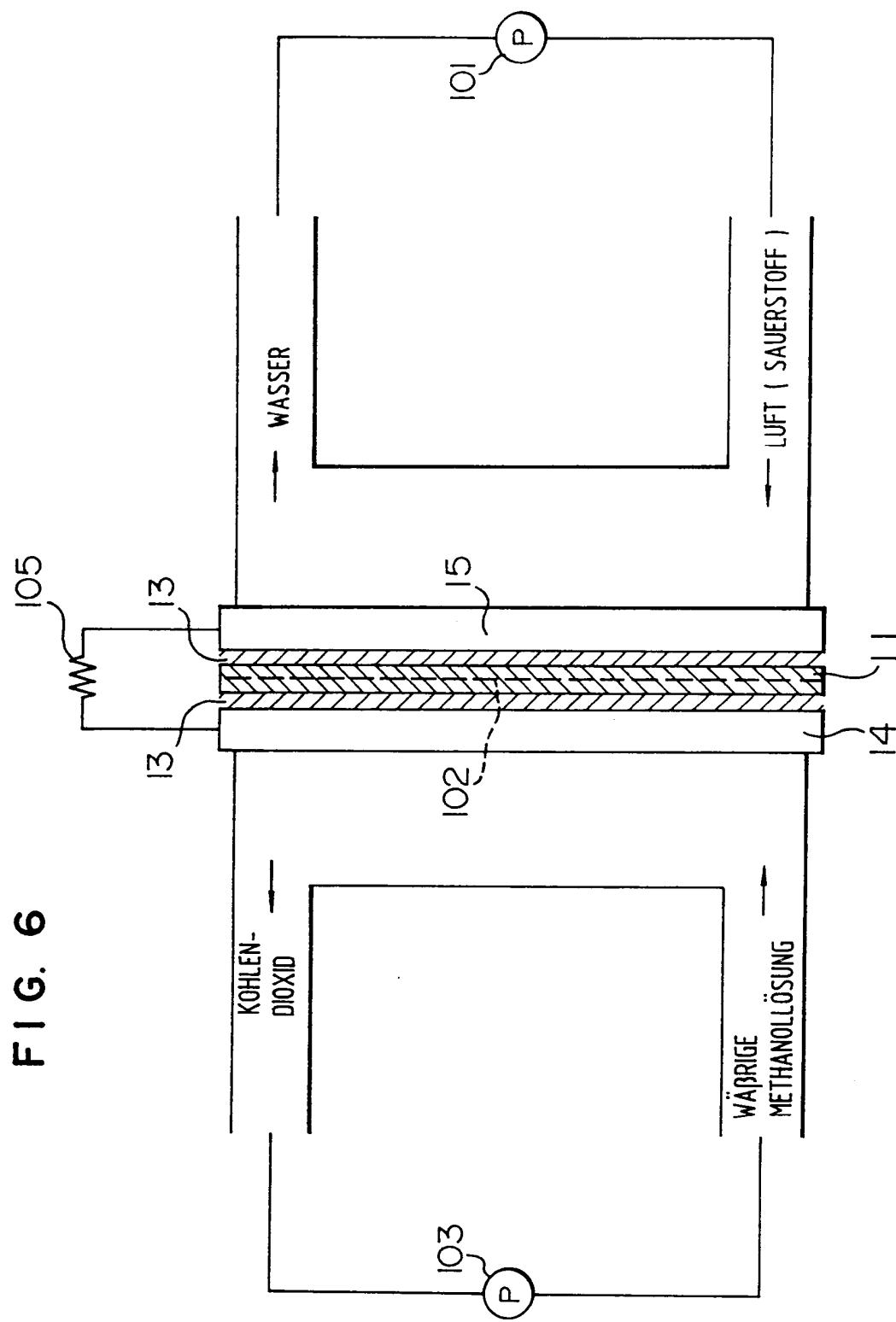


FIG. 7

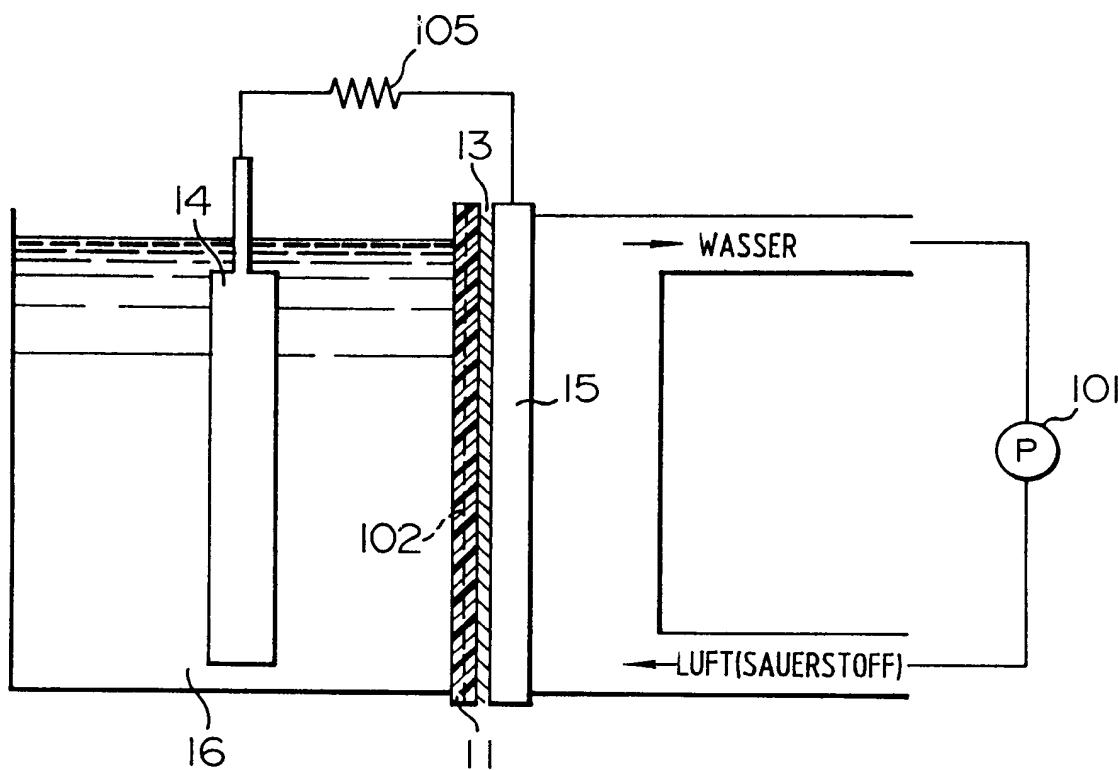


FIG. 8

